UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929/30 N° 48

ETUDE CHIMIQUE

DU

DROSERA ROTUNDIFOLIA

ET DE SES

PRINCIPAUX ELEMENTS CONSTITUANTS

THÈSE

16 MAI 1930

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention PHARMACIE)

par

Y. MOUSSLI
Ingénieur-Chimiste, Pharmacien
Lauréat de la Faculté de Médecine (Beyrouth)

Examinateurs de la Thèse :

M.M. E. LOBSTEIN, Professeur, Président
F. JADIN, " } Juges
E. LABORDE " }

LIBRAIRIE UNIVERSITAIRE D'ALSACE
1, Place de l'Université, 1
STRASBOURG
1930

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548014_0005

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG — FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929/30 N° 48

ETUDE CHIMIQUE

DU

DROSERA ROTUNDIFOLIA

ET DE SES

PRINCIPAUX ELEMENTS CONSTITUANTS

THÈSE

16 MAI 1930

présentée et soutenue publiquement le
à la Faculté de Pharmacie de Strasbourg
pour obtenir le grade de Docteur de l'Université
(Mention PHARMACIE)

par

Y. J. MOUSSLI
Ingénieur-Chimiste, Pharmacien
Lauréat de la Faculté de Médecine (Beyrouth)

Examinateurs de la Thèse:

M.M. E. LOBSTEIN, Professeur, Président
F. JADIN, " } Juges
E. LABORDE " }

LIBRAIRIE UNIVERSITAIRE D'ALSACE
1, Place de l'Université, 1
STRASBOURG
1930

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

FACULTE DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM JADIN, Doyen,
SARTORY, Assesseur
CUVIER, Secrétaire

PROFESSEURS

MM. JADIN,	Pharmacie chimique.
A. SARTORY	Bactériologie.
LAVIALLE,	Botanique.
LABORDE,	Chimie organique.
VOLMAR,	Analyse chimique.
LOBSTEIN,	Matière médicale.
GUILLAUME,	Pharmacie galénique.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. BRÆMER,

COURS COMPLÉMENTAIRES

MM. R. SARTORY,	Cryptogamie.
LABORDE,	Chimie biologique.
GUILLAUME,	Zoologie.
VOLMAR,	Chimie minérale.
LOBSTEIN,	Hydrologie et Hygiène.
BRÆMER,	Législation et Déontologie.
LAPP,	Physique.
GOLLARD,	Toxicologie.

CHEFS DE TRAVAUX PRATIQUES

MM. LAPP,	Chimie pharmaceutique.
GOLLARD,	Chimie et Physique.
GARNIER,	Histoire naturelle.
R. SARTORY,	Bactériologie et Parasitologie.

AVANT-PROPOS

Les **Drosera** appartiennent à ces plantes dites «carnivores» qui depuis fort longtemps ont attiré l'attention à cause des phénomènes biologiques dont elles sont le siège, et sollicité à ce point de vue la curiosité des chercheurs. C'est même DIDEROT, l'auteur de l'Encyclopédie, qui semble, le premier, les avoir ainsi dénommées.

Mais divers Drosera sont également employés en thérapeutique et dans une note publiée en 1878 VIGIER rappelle que dès le XVI[e] siècle le Drosera était préconisé dans les affections pulmonaires.

La Pharmacopée française emploie le «**Drosera rotundifolia L**» (plante entière), et indique qu'on peut employer aussi le «**Drosera longifolia L**» ou le «**Drosera intermedia**» Hayne.

C'est l'étude chimique du Drosera rotundifolia qui fait l'objet de ce travail, exécuté au Laboratoire de Matière Médicale de la Faculté de Pharmacie de Strasbourg.

Avant d'exposer nos recherches, qu'il nous soit permis d'exprimer ici notre vive gratitude à Monsieur LOBSTEIN, Professeur de Matière Médicale, qui nous en indiqua le sujet et constamment nous éclaira de ses conseils. Notre reconnaissance s'adresse également à Monsieur le Professeur JADIN, Doyen de la Faculté, pour l'accueil si cordial et

si bienveillant qu'il nous a réservé et nous le remercions ainsi que Monsieur le Professeur LABORDE, Professeur de Chimie à la Faculté, pour l'honneur qu'ils nous font en acceptant d'être juges de notre Thèse.

Nous ne saurions de même oublier dans notre reconnaissance Monsieur le Professeur Ed. CHAUVENET, Professeur à la Faculté des Sciences de Caen, Directeur de l'Institut chimique, pour les connaissances chimiques que nous lui devons.

Nous remercions enfin M. GUILLEMET, Préparateur à l'Institut de Chimie biologique de la Faculté de Médecine de Strasbourg, pour les déterminations microanalytiques, selon la méthode de PREGL, qu'il nous effectua.

INTRODUCTION.

Le Drosera Rotundifolia L. est une plante de la famille des Droseracées croissant dans les prairies marécageuses, les tourbières et les bruyères humides de l'hémisphère boréal : on le trouve dans presque toute la France, sauf dans le Midi, et dans toute l'Europe, sauf la région chaude : il existe également en Asie boréale jusqu'au Japon, et dans l'Amérique du Nord.

C'est une petite plante grêle à souche verticale portant une rosette de six à dix feuilles radicales étalées sur le sol, à pétiole allongé se dilatant brusquement en un limbe arrondi de 15 mm. environ de diamètre. Ce limbe, enroulé en crosse avant son développement complet, a la face supérieure et les bords couverts de gros poils glanduleux, mous, à longs pédicelles de couleur rouge, entremêlés de glandes sessiles : Ces poils tentaculaires, irritables, peuvent, en se repliant vers le centre de la feuille, emprisonner des insectes qui s'engluent dans le liquide visqueux secrété et sont digérés par le ferment que celui-ci renferme.

A cause du liquide ainsi secrété les feuilles apparaissent comme couvertes d'une rosée brillant au soleil, d'où le nom de Drosera et vulgairement «Herbe de la rosée» ou encore «rosée du soleil».

Au centre de la rosette on voit s'élever une (parfois plusieurs) hampe florale très grêle, haute de 10 à 20 centimètres, portant des fleurs blanches disposées d'un seul côté.

On emploie la plante entière récoltée en juin et desséchée. La drogue sèche montre la coloration jaune-verdâtre des feuilles mêlée au rouge des poils.

Son emploi en thérapeutique est très ancien. Déjà au XVI[e] siècle le Drosera servait couramment à combattre les maladies des voies respiratoires et surtout la phtysie. Hermann (1715) l'emploie contre l'asthme. Siegesbeck (1716) constate que le suc du Drosera coagule le lait chaud et aussi qu'il donne aux moutons une toux souvent mortelle; il en prépare une teinture qu'il emploie avec succès contre la toux grippale et la coqueluche. Linné déclare en outre que le suc de Drosera est bon pour les verrues et Haller prétend même qu'il peut produire des excoriations de la peau.

Un moment abandonné, le Drosera Rotundifolia reprend sa vogue vers la moitié du XIX[e] siècle, à la suite des travaux du Dr. Curie (1860) qui fait connaître à nouveau son action antispasmodique et sédative. Il continue aujourd'hui à être considéré comme un médicament efficace contre la toux nerveuse ou quinteuse et notamment contre la coqueluche ; il est indiqué aussi dans le traitement de l'asthme, de la grippe à son début, des bronchites chroniques etc. . . .

En France la plante entière sert à préparer une teinture au cinquième (Codex 1908).

Certaines Pharmacopées possèdent un extrait fluide de Drosera ; la teinture est employée aussi en Médecine homæopathique.

Le Drosera Rotundifolia a surtout retenu l'attention en tant que plante carnivore, curieuse également par le phénomène de l'inflexion tentaculaire qui permet la capture des insectes ; mais sa composition chimique est mal connue ; il n'a été étudié que du point de vue biologique et par ailleurs ne fut l'objet que de recherches très limitées ou imprécises.

Lugan (1) en 1878, a publié dans «l'Union Pharmaceutique» les résultats d'analyses des feuilles de Drosera Rotundifolia. Ayant traité 100 grammes de feuilles fraîches contusées au mortier par 100 grammes d'éther, il obtint un liquide divisé en deux couches : une couche aqueuse, colorée en rouge et contenant, outre une matière colorante rouge, du glucose, un acide organique libre indéterminé, des substances albuminoïdes, qui ne donnent rien avec les réactifs des alcaloïdes, et une couche éthérée renfermant des résines, une matière colorante jaune et quelques cristaux non déterminés.

Rénie (2) en 1887, a retiré du «Drosera Whittakerii» deux matières colorantes, une rouge et une jaune, cette dernière devant être un dérivé hydroxylé de la méthylnaphtoquinone.

En 1904, Labbé (3) a fait connaître les résultats d'analyse du «liquide de secrétion» obtenu en plongeant dans de l'éther de feuilles fraîches de Drosera; il recueillit ainsi un liquide épais, de couleur rouge pourpre, donnant avec les alcalis un précipité jaune brunâtre ; indépendamment des matières colorantes, ce liquide renferme, dit Labbé, des matières grasses, des matières résineuses, un tanin, un sucre réducteur, des matières albuminoïdes, des sels minéraux, et comme acides organiques toute la série des premiers termes des acides gras, l'acide butyrique semblant être le terme ultime. Mais les glandes du Drosera secrètent un liquide neutre et l'acidité nécessaire pour la digestion serait fournie aux dépens du sucre sous l'action des ferments figurés extérieurs. En outre le liquide de sécrétion contient un ferment digestif que Labbé étudie particulièrement :

(1) Lugan. — Sur le Drosera rotundifolia: Union pharmaceutique 1878 p. 187—188.

(2) Rénié. — Über den Farbstoff von Drosera Whittakerii chem. London Chem. Soc. 1887 p. 411.

(3) Labbé. — Thèse Doct. Ph. Paris 1904.

il est de nature trypsique, différent toutefois des trypsines connues en ce que la peptonification s'opère en milieu acide.

Les produits de la digestion lui semblent absorbés par le végétal au moyen des glandes et des stomates, et assimilés directement suivant le processus de nutrition ordinaire. Lorsque les substances albuminoïdes ont été entièrement transformées et absorbées la sécrétion remplit de nouveau les cellules ; les tentacules se redressent et il ne reste plus sur la feuille que les parties chitineuses insolubles.

Quand le Drosera est à jeun, la sécrétion s'accumule dans les cellules qu'elle remplit ; si un insecte vient se poser sur la feuille, la sécrétion visqueuse qui suinte à l'extrémité des tentacules le retient, le recouvre ; bientôt il meurt par asphyxie ; la sécrétion en s'accumulant diminue la pression intra-cellulaire, ce qui a pour objet d'amener l'inflexion des tentacules.

Brissemoret et Combes (1) dans une étude parue en 1905 attribuent le phénomène insectivore des Drosera et de certaines autres plantes similaires à la présence d'une quinone dans les feuilles fraiches et les tentacules ; ils caractérisèrent dans les feuilles fraîches du Drosera Rotundifolia la naphtoquinone qu'ils considèrent comme l'élément de défense du végétal contre les insectes. Ils l'obtinrent en immergeant dans le chloroforme pendant quelques heures la plante fraîche non dilacérée : la solution chloroformique obtenue est étendue de son volume d'éther de pétrole puis abandonnée au repos pendant 24 heures : les cristaux de naphtoquinone se déposent.

Deux ans plus tard, ces auteurs indiquèrent une réaction d'ensemble permettant de caractériser rapidement les oxy-

(1) Brissemoret et Combes. — Comptes-rendus Ac. d. Sc. 1905 T. 4, p. 838 ; et Jour. Ph. et Ch. 1907. T. I, p. 53.

quinones dans les végétaux qui en renferment : elle est due d'une part aux combinaisons colorées que fournissent ces corps au contact de l'acétate de nickel, d'autre part à la dissociation par le chloroforme de la combinaison formée et à la coloration que donne, en présence de vapeurs d'ammoniaque, le résidu de l'évaporation de la solution chloroformique. Les colorations sont différentes selon que la quinone appartient à la série benzéique, naphthalénique ou anthracénique.

Voici leur technique :

10 grammes de l'organe végétal sont mis à macérer pendant 2 heures dans 50cc. d'éther privé d'alcool et d'eau ; on filtre et évapore la solution éthérée, et le résidu est repris par 10cc. d'alcool à 90°. Cette solution alcoolique recueillie dans une soucoupe en porcelaine est immédiatement additionnée de 5 cc. d'une solution d'acétate de nickel à 5 % ; on observe alors les réactions suivantes ;

a) série benzénique :

fruits secs d'**Embélia ribes** = coloration bleue et précipité.

b) Série naphthalénique :

Drosera Rotundifolia frais : coloration violette.

Drosera intermédia frais : -id-

Feuilles fraîches de **Juglans régia** -id-

Ecorce sèche de **Juglans cinerea** -id-

c) Série anthracénique :

Aloès des Barbades : coloration rose rouge

Ecorce de **Cascara sagrada** -id-

Rhubarbe de Chine -id-

Le produit de la réaction de l'acétate de nickel sur la quinone est évaporé au B. M. et le résidu est repris par 10cc. d'une solution d'acide chlorhydrique à 1/500 ; le mélange, non filtré, est agité avec 10cc. de chloroforme ; dans ces conditions, la combinaison quinonique de nickel est décomposée et la quinone se dissout dans le chloroforme.

La solution chloroformique est évaporée sur un carré de papier buvard blanc de 6 centimètres de côté ; après dessiccation à basse température, on promène l'extrémité d'un agitateur préalablement plongé dans un flacon d'ammoniaque au-dessus du carré de papier imprégné de la quinone, les colorations suivantes se développent :

a) série benzénique : coloration bleue

b) série naphtalénique : coloration rose rouge

c) série anthracénique : coloration violette

En utilisant cette réaction, Brissemoret et Mercier (1) mirent en évidence l'existence de quinones dans certaines plantes, comme par exemple la **juglone** dans les feuilles de **Juglans régia,** et cette quinone constituerait l'élément de défense de l'arbre contre les insectes. Elle fut isolée de l'organe végétal par épuisement à l'éther ; le résidu laissé par évaporation de la solution éthérée est chauffé au B. M. dans une capsule recouverte d'un verre de montre ; la quinone se sublime et se dépose sur le verre de montre ; humectée d'acide sulfurique, elle prend une teinte rose ou orange qui vire au bleu ou au vert jaune par addition de quelques gouttes d'eau distillée. Ces auteurs ont cherché la juglone dans les corps des insectes, mais le résultat fut négatif.

(1) Brissemoret et Mercier : Bull. Soc. Biol. 1909, T. 1, P. 768.

Quelques constatations ou travaux sur les Droseras, mais assez limités, parurent en Allemagne dans les années suivantes.

Ainsi Molisch (1) en 1915, signale avoir trouvé dans une préparation aqueuse de **Drosera Dionaea Muscipula,** une substance qui cristallise par l'action de différents agents chimiques. .

Engler (2) faisant des coupes de **Drosera Binata** remarqua que la coupe d'abord incolore, devient jaune, puis brune. L'examinant au microscope, après macération dans l'eau distillée, il constata, sans les étudier, la présence de cristaux jaunes de longueurs différentes selon qu'on observe à différentes périodes de développement de la plante.

Funfstuck et Braun (3) firent également des coupes de racines et de styles de **Drosera Binata** et les soumirent aux réactions indiquées par Brissemoret et Combes d'une part, et par Tunmann (4) d'autre part ; ils reconnurent ainsi la présence d'une quinone. En chauffant dans un vase recouvert d'un verre de montre la plante pulvérisée, ils obtinrent sur le verre une substance donnant de même les réactions des quinones. Ils ont encore observé que les réactions des quinones étaient positives sur le sublimat obtenu par sublimation de l'extrait aqueux de cette plante. Ils ont égalment répété ces expériences sur le **Drosera Dionæa Muscipula** et **Droserophyllum lusitanicum** et les résultats furent identiques.

Dieterle (5), en 1922 indentifia dans les feuilles de **Drosera Binata** une oxynaphtoquinone qu'il obtint en

---

(1), (2), (3) et (4) Ber, der Deutschen Botan. Ges. 1916 p. 160.
(5) Dieterle : Archiv. der Pharm. 1922, T. 260, p. 45

épuisant la plante fraîche par l'éther, puis traitant par l'acide chlorhydrique l'extrait éthéré. Celui-ci prenait une coloration jaune et abandonnait quelques cristaux de même couleur.

Sabalitschka (1) constata dans le **Drosera Rotundifolia** une substance entraînable par la vapeur d'eau et qui colore le distillat en jaune ; mais l'entraînement ne se produit pas en milieu alcalin : dans ce cas la substance peut être retirée du résidu de la distillation au moyen de l'éther. En évaporant l'éther, il reste un liquide rouge brun, aromatique, de saveur sucrée et qui dans le vide sulfurique ne devient pas solide même après quelques mois : traité selon le procédé de caractérisation de Brissemoret et Combes, ce liquide donne les réactions d'une oxynaphtoquinone.

Ketel (2) fit des constatations semblables avec diverses variétés de Drosera et considère la coloration jaune du distillat comme caractéristique des Drosera.

Telles sont les diverses recherches faites sur les Drosera. En dehors de l'oxynaphtoquinone, elles ne nous révèlent aucun principe actif, et aucun auteur n'isola de base alcaloïdique ni de glucoside. «Nous ne savons rien sur les principes thérapeutiques du Drosera» conclut Sabalitschka. — Les propriétés pharmacodynamiques de ces plantes sont-elles dues simplement au corps à fonction cétone quinonique ?

Ils nous a paru intéressant d'entreprendre l'étude chimique aussi complète que possible du **Drosera Rotundifolia,** d'autant que la posologie de la teinture officinale semblerait indiquer qu'on a affaire à un médicament assez actif.

Nous nous sommes servi de la plante entière, sèche, telle qu'elle est utilisée en thérapeutique.

Il eut été évidemment non moins intéressant et instructif d'étudier la plante fraîche, surtout au point de vue des

(1) *Sabalitschka :* Archiv. der Pharm. 1923. T. 261, p. 217.
(2) *Ketel :* Pharm. Weekblad. 1923. T. 60, p. 761.

glucosides, et M. le Professeur Lobstein aurait voulu que cette étude fût faite ; des difficultés matérielles ne nous l'ont pas permis.

Après avoir, dans un premier Chapitre, exposé quelques essais préliminaires, nous indiquons dans le Chapitre II la technique suivie pour l'extraction des principales substances constituantes du Drosera, puis la composition des différents extraits obtenus. — Le Chapitre III est consacré à l'étude chimique des diverses substances isolées avec essai physiologique des principes actifs, et le Chapitre IV contient les dosages de certains constituants minéraux et organiques.

CHAPITRE I.

ESSAIS PRÉLIMINAIRES.

Avant de commençer l'étude chimique détaillée, nous avons fait quelques essais préliminaires afin d'avoir une idée approximative sur les éléments constituants de la plante et une directive dans nos recherches.

1 Macération aqueuse. — Nous avons fait macérer 25 grammes de plante sèche, convenablement divisée dans 300cc. d'eau distillée à la température de 40-50° pendant 2 heures. Après filtration, la solution aqueuse obtenue, de couleur brune, a donné les réactions suivantes :

a) elle rougit le papier tournesol bleu : présence d'**acides** ou de **sels acides.**

b) elle mousse par agitation, ce qui nous fait penser à la présence de : **mucilage, tanins, matières albuminoïdes, saponines.**

c) Le perchlorure de fer accentue très nettement sa coloration : présence possible de **corps tanniques.**

d) L'acétate neutre de plomb donne un précipité blanc abondant, qui peut être dû à une ou plusieurs des substances suivantes : **acides organiques, protéines, gommes, corps pectiques, glucosides, tanin.**

e) elle réduit fortement la liqueur cuproalcaline (précipité rouge brique).

f) elle précipite (précipité blanc) avec le réactif de Millon, l'alcool à 95° et donne une coagulum gélatineux à l'ébullition : présence de **matières protéiques.**

g) La réaction du binret est négative : absence de matières protéiques dégradées.

2° **Recherche des alcaloïdes et des glucosides** (Méthode de Stas Otto). — 50 gr. de plante sèche, divisée, sont mis à macérer dans 200 cc. d'alcool à 95° pendant 48 heures. On filtre. La teinture alcoolique ainsi obtenue, de couleur brun foncé et de réaction franchement acide au tournesol, est évaporée à sec sous pression réduite ; le résidu brun est repris par de l'eau acidulée par l'acide tartrique à 2% et filtré. Le filtrat placé dans une ampoule à décantation est épuisé à trois reprises par l'éther éthylique, puis par le chloroforme : ces épuisements sont effectués d'abord en milieu acide (extraction des glucosides) puis en milieu alcalin en alcalinisant la solution par le carbonade de sodium (extraction des alcaloïdes).

Les solutions éthérées et chloroformiques sont évaporées à sec et leurs résidus examinés au microscope : le résidu de la solution éthérée en milieu acide montre des cristaux ou aiguilles prismatiques mélangés à une substance amorphe jaune. Ce résidu réduit la solution cuproalcaline à chaud. Les réactions colorées furfuriques des sucres (obtenues en chauffant avec un phénol et un acide de concentration convenable) étaient négatives ou peu nettes.

Dans le résidu éthéré en milieu alcalin et dans les resídus chloroformiques en milieu acide et alcalin on n'observe pas de cristaux et ces résidus ne sont pas réducteurs.

3° **Digestion dans l'alcool acidulé.** — 50 gr. de plan-le sèche sont additionnés de 100 cc. d'alcool à 95° acidulé par de l'acide tartrique à 2% et chauffés avec réfrigérant ascendant au B. M. à 50—60° pendant 48 heures. Après filtration la solution brune très foncée obtenue est évapo-

rée à sec sous pression réduite : elle donne un résidu jaune brunâtre qui est repris par l'eau distillée.

Cette solution aqueuse a été épuisée à trois reprises par l'éther éthylique d'abord en milieu acide, puis en milieu alcalin. Les solutions éthérées, de couleur jaune dans les deux cas, sont évaporées à sec : seul le résidu de la solution éthérée acide présente, au microscope, des cristaux. Ce résidu a été purifié en le dissolvant dans de l'eau distillée puis en épuisant la solution aqueuse par l'éther éthylique : nous avons constaté alors que la phase aqueuse n'est pas réductrice, tandis que l'éther laisse, après évaporation, un résidu qui, dissous dans l'eau, donne une solution réductrice montrant au microscope des cristaux souillés de matière colorante jaune amorphe.

4° **Traitement par l'alcool bouillant.** — 50 gr. de plante sèche sont traités par 100cc. d'alcool à 95° dans un matras muni d'un réfrigérant à reflux, à la température d'ébullition pendant 2 heures et demi, puis exprimés et filtrés. La solution alcoolique est évaporée à sec sous pression réduite et l'extrait sec ainsi obtenu est partagé en trois portions :

l'une est reprise par de l'eau distillée ; une autre par de l'eau acidulée par l'acide tartrique à 2 % ; la troisième par de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique à 2 %.

Chacune de ces solutions est épuisée par l'éther éthylique ; les solutions éthérées sont évaporées à sec et les résidus repris séparément par de l'eau : les trois solutions sont réductrices et montrent d'abondants cristaux au microscope.

D'autre part nous avons essayé si le chloroforme peut remplacer l'éther éthylique. Dans ce but nous avons traité une partie de l'extrait alcoolique sec par de l'eau distillée et après filtration la solution aqueuse obtenue a été épuisée par le chloroforme à trois reprises, dans une ampoule à séparation.

Les chloroformes réunis sont évaporés : le résidu, examiné au microscope, ne renferme pas de cristaux ; repris par l'eau il ne donne pas de solution réductrice.

5°. **Traitement par l'éther éthylique.** — Dans un appareil de Soxhlet nous avons épuisé 50 gr. de plante sèche par une quantité suffisante d'éther éthylique jusqu'à ce que l'éther siphoné passe incolore et ne laisse aucun résidu à l'évaporation (30 heures environ). La solution éthérée obtenue était de teinte vert foncé, de réaction très acide au tournesol, et par refroidissement abandonne un précipité peu abondant et amorphe.

Le résidu après évaporation à siccité est traité par l'eau distillée : on observe une matière grasse qui surnage le liquide, et un précipité jaune. Celui-ci examiné au microscope montre des cristaux semblables à ceux abandonnés par la solution éthérée acide (§3°). Ils réduisent également la liqueur cupro-alcaline.

6° **Teinture alcoolique de la plante déjà épuisée par l'éther éthylique.** — La plante déjà épuisée par l'éther éthylique est traitée par l'alcool à 95° dans un appareil de Soxhlet ; la solution obtenue est évaporée à sec et le résidu est repris par l'éther. Cette solution éthérée laisse, après évaporation, un résidu qui ne contient pas de cristaux et ne réduit pas la liqueur cupro-alcaline.

7° **Cendres.** — 5 gr. de plante sèche ont été incinérés au rouge sombre et les cendres obtenues partiellement solubles dans l'eau, dans les acides minéraux et dans l'eau régale, renfermaient les éléments suivants:

fer	phosphore.
manganèse	sodium
calcium	silice
magnésium	chlore
potassium	soufre

L'analyse fut faite par les méthodes classiques. Le manganèse qui existe en petite quantité a été recherché par la méthode colorimétrique qu'indique G. Bertrand (1).

Résultats des recherches préliminaires.

Nos essais préliminaires nous ont montré que le **Drosera Rotundifolia** renfermait :

comme matières minérales :

fer	**sodium**
manganèse	**silice**
calcium	**chlore**
magnésium	**phosphore**
potassium	**soufre**

comme matières organiques :

acides ou sels acides	**sucres ou autres matières réductrices**
corps tanniques	**matières colorantes**
matières protéiques	**matières grasses**
gommes	**résine**
corps pectiques.	

En outre un produit jaune verdâtre, composé de microcristaux et souillé d'une substance amorphe ; ce produit est très soluble dans l'alcool à 95° soit à froid, soit à chaud ; soluble également dans l'éther éthylique à chaud ; il réduit la liqueur cupropotassique, mais ne donne pas les réactions nettes des sucres.

Nous avons également décélé, au moyen du papier picro-sodé de Guignard, la présence d'**émulsine.**

(1) G. Bertrand et P. Thomas : Guide pour les manipulations de Chimie biologique 1919, p. 16.

CHAPITRE II.

A. — Technique suivie pour l'extraction des substances constituantes du Drosera Rotundifolia.

La plante (plante sèche telle qu'elle est utilisée en pharmacie) a successivement été épuisée par l'alcool, l'éther de pétrole, l'éther éthylique, le chloroforme, l'eau.

Si l'alcool enlève souvent à la plante les principes actifs intéressants (alcaloïdes, glucosides, ...), il enlève aussi en même temps quantité de substances qui malheureusement rendent parfois très difficiles la séparation de ces principes et leur isolement à l'état de pureté absolue.

Nous avons néanmoins commencé par étudier l'action dissolvante de l'alcool à froid par lixiviation, la teinture de **Drosera** étant la forme pharmaceutique employée en médecine. En outre, l'action à froid risque moins d'altérer certains principes souvent très fragiles.

1° Lixiviation par l'alcool à 95 à froid. —

Deux kilos et demi de plante séchée et grossièrement pulvérisée sont épuisés à froid dans un percolateur par de l'alcool à 95° selon les règles classiques jusqu'à ce que le percolat passe incolore et ne laisse aucun résidu à l'évaporation. On obtient ainsi par concentration 2 litres de teinture alcoolique.

2° **Epuisement à chaud par l'alcool à 95 (appareil Soxhlet). —**

Après lixiviation par l'alcool froid, la plante est épuisée par l'alcool à 95° à chaud dans un appareil type Soxhlet jusqu'à ce que le liquide s'écoulant de l'extracteur soit incolore (15 heures environ). L'extrait ainsi obtenu a été réuni au percolat précédent.

3° **Epuisement à chaud par l'éther de pétrole, l'éther éthylique et le chloroforme (appareil Soxhlet). —**

La plante ainsi épuisée par l'alcool a été séchée complètement à la température ordinaire, puis placée de nouveau dans l'appareil à épuisement continu et épuisée successivement par l'éther de pétrole, l'éther éthylique et le chloroforme selon la même technique. Les divers extraits ainsi obtenus ont été concentrés sous pression réduite et conservés séparément.

4° **Epuisement par l'alcool bouillant. —**

Nous avons complété l'extraction par l'alcool bouillant dans un matras muni d'un réfrigérant ascendant. L'ébullition fut maintenue 8 heures, puis le liquide filtré à chaud fut concentré sous pression réduite.

5° **Extraction aqueuse. —**

Enfin après épuisement par les solvants organiques, la plante est séchée à l'air libre et traitée successivement par l'eau distillée froide, chaude et acidulée par l'acide chlorhydrique à 1 %.

B. — Examen des différents extraits.

1° Extrait alcoolique à froid. —

Cet extrait, concentré sous une pression réduite et abandonné au repos quelque temps, a laissé déposer un précipité résineux qu'on a séparé par filtration. Le filtrat est évaporé à sec, également sous pression réduite, et son résidu est repris à plusieurs reprises par l'eau chaude (à 75° environ) jusqu'à ce qu'elle ne dissolve plus rien. Pour plus de clarté dans la suite, nous désignerons l'insoluble restant sous le nom «d'Insoluble A».

La solution aqueuse ainsi obtenue placée dans le vide sulfurique a abandonné, en se concentrant, un précipité jaune brunâtre qui fut séparé par décantation. Examiné au microscope il montra d'abondants petits cristaux jaunes prismatiques, au sein d'une substance amorphe brune. Leur purification, très laborieuse, a été obtenue par des dissolutions répétées dans l'eau chaude ; finalement le produit a été lavé par l'éther de pétrole qui laissa déposer des microcristaux jaunes débarrassés de toute substance étrangère, comme en témoignent l'examen microscopique et la fixité de leur point de fusion. Ils ont été desséchés dans le vide sulfurique. Nos recherches ultérieures nous ont montré qu'il s'agissait d'un glucoside non encore décrit par les auteurs qui se sont occupés des **Drosera.** Son étude chimique sera vue dans le Chapitre III. Nous lui avons donné le nom de «Droseroside».

Les eaux mères ont été épuisées à plusieurs reprises dans une ampoule à séparation, par l'éther éthylique, jusqu'à ce que la solution éthérée fût incolore.

Lors des derniers épuisements nous avons observé dans l'ampoule une zone opaque grisâtre à la surface de séparation de l'éther et de l'eau. Ce précipité intermédiaire fut séparé par filtration, lavé à l'éther et mis en suspension dans l'al-

cool. L'examinant au microscope, nous avons observé des aiguilles fines, blanches, disséminées dans une abondante substance noirâtre et amorphe. Bien que ces aiguilles fussent en quantité minime, nous avons tenté leur isolement. Après de nombreux essais nous n'avons réussi à les séparer, après des lavages à l'alcool à 95°, qu'en les entraînant par l'eau chaude à 70° et nous avons répété cette opération qui nous a finalement donné quelques milligrammes seulement de substance, imparfaitement pure d'ailleurs et dont l'étude n'était pas possible.

Les solutions éthérées réunies ont été abandonnées à une évaporation lente : elles laissèrent dans le cristallisoir un précipité jaune contenant de fines aiguilles différentes des microcristaux précédemment obtenus (Droseroside). Pour les isoler à l'état pur nous avons repris le précipité par l'éther ; la solution éthérée fut évaporée à sec et le résidu repris par l'alcool à 95° ; on filtre ; le filtrat alcoolique est évaporé sous pression réduite et son résidu soumis à des traitements répétés à l'eau chaude qui entraîne la substance cristalline. Par cette méthode nous avons pu obtenir 2 grammes environ de petits cristaux jaunes que nous avons appelés «Drosérine» ; puis la solution éthérée, évaporée, a laissé une **matière colorante jaune.**

Les eaux-mères ainsi épuisées, furent filtrées et chauffées au B. M. pour chasser l'éther, puis neutralisées par le carbonate de sodium et traitées d'abord par l'acétate neutre de plomb, ensuite par le sous-acétate, les deux précipités plombiques étant conservés pour l'analyse. Le filtrat (débarrassé de l'excès de plomb par un courant d'hydrogène sulfuré et celui-ci étant ensuite éliminé par un courant de CO_2 à chaud) est neutralisé par le carbonate de soude et servira à la recherche des sucres **(Liquide sucré).**

Quant à «l'Insoluble A», il fut repris par l'éther de pétrole pour dissoudre le corps gras à l'exclusion des substances

résineuses. Le liquide pétrolique est filtré ; le filtrat évaporé donne un résidu graisseux noirâtre qui tache le papier (**corps gras de l'extrait alcoolique**). Sur le filtre reste une poudre brune entraînée par l'éther de pétrole **(matière colorante brune).** Enfin de «l'Insoluble A» il reste, après ce traitement par l'éther de pétrole, une masse noirâtre compacte **(résine).**

2° **Extrait alcoolique à chaud au moyen de l'appareil à épuisement continu.** —

Cet extrait nous a donné une **matière colorante rouge pourpre** mais qu'un accident de laboratoire nous a malheureusement fait perdre.

3° **Extraits pétrolique, éthéré, chloroformique et à l'alcool bouillant.** —

Ces quatre extraits ont donné les deux mêmes substances :

a) par repos ils laissent déposer un précipité qui, séparé par filtration et séché, a l'aspect d'une poudre blanche onctueuse, ressemblant à de l'amidon ; chauffée sur une lame de verre elle fond vers 70° et par refroidissement se prend en une masse analogue à de la **«cire».**

b) les filtrats de ces extraits, évaporés à sec, fournissent un résidu demi-solide graisseux, de couleur jaune peu foncée **(corps gras)** qui n'abandonne rien à l'eau chaude.

4° **Extraits aqueux.** —

L'épuisement final par l'eau n'a rien révélé de spécial, si ce n'est la présence **d'acide succinique.**

En résumé l'examen des différents extraits nous montre que la plupart des éléments organiques, principes cristallisés (Droseroside et Droserine), sucres, graisses, cire, résine, matière colerante sont épuisés par l'alcool à froid. Nous allons commencer leur étude particulière dans le chapitre suivant.

CHAPITRE III.

ÉTUDE CHIMIQUE DES DIVERSES SUBSTANCES ISOLÉES.

I. — Analyse en liquide sucré.

Ce liquide provenant de la défécation des eaux-mères par l'acétate et le sous-acétate de plomb est évaporé sous une pression réduite et le résidu est repris par l'alcool à 95°. Celui-ci, après concentration, a abandonné un précipité de cristaux prismatiques blancs que nous avons séparés par décantation et lavés à l'alcool. Leur étude sera ultérieurement vue (page 35). Nous avons répété cette opération jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus de cristaux insolubles dans l'alcool. Nous avons alors évaporé le liquide alcoolique à sec et repris le résidu par de l'eau distillée. C'est sur cette solution aqueuse, décolorée par le noir animal après une légère acidification par l'acide acétique (afin d'empêcher l'absorption des sucres par le charbon), que nous avons opéré les recherches des sucres.

Les essais préliminaires nous ayant montré que la plante contenait des substances réductrices ou des sucres réducteurs, nous avons commencé l'identification de ces produits par les réactions suivantes :

1° la solution réduit très facilement la liqueur cupro-alcaline ;

2° traitée par la potasse à l'ébullition elle se colore en jaune foncé (caramélisation).

3° **Réaction de Bertrand** (1) : chauffée avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique concentré elle prend une coloration rougeâtre.

4° **Réaction de Neumann** (2) : 10 gouttes de la solution sucrée sont traitées dans un tube à essai avec un mélange de 5cc. d'acide acétique cristallisable et 5 cc. d'une solution alcoolique d'orcine à 5%. On porte à l'ébullition et on y ajoute goutte à goutte de l'acide sulfurique concentré jusqu'à coloration distincte : notre liquide prend une coloration rouge-brun.

D'après l'auteur, les différents sucres aldhéhydiques donnent les colorations suivantes :

l'arabinose : rouge violet ;
le xylose-: violet bleu ;
le glucose : rouge brun.

Donc dans notre solution c'est le glucose qui a donné la réaction (aldose).

5° **Réaction de Berg.** (3) : 3 cc. de solution sucrée concentrée sont additionnés de 10 cc. d'eau de brome saturée à la température ordinaire et fraîchement préparée avec du brome pur ; le mélange placé dans un tube à essai est chauffé au B. M. pendant 10 minutes à la température de 60—70°, puis on porte rapidement à l'ébullition pour chasser le brome restant ; la liqueur incolore est additionnée de 4 gouttes de perchlorure de fer à 45° B, et de 2 gouttes d'acide chlorhydrique à 22° B : l'apparition d'une coloration jaune-brun indique la présence d'un sucre aldéhydique. Avec notre solution, cette réaction était nettement positive (aldose).

---

(1) G. Bertrand et P. Thomas : Loc. Cit. p. 64.
(2) Neumann. — Biochem. Zeitsch. 1906 I, p. 383.
(3) Bull. de la Soc. chim. de France (3) 31, 1904, p. 1216.

6° **Réaction de B. Tollens et F. Rorive (1).** — La solution est traitée à l'ébullition avec un mélange de naphtol résorciné et d'acide chlorhydrique dilué-: le liquide donne un précipité noir facilement soluble dans l'alcool à 95° qui prend une coloration violet-sale avec fluorescence verte (aldose).

7° **Réaction de Sélivanoff.** — Chauffée avec la résorcine et l'acide chlorhydrique étendu de son volume d'eau, la solution sucrée donne une coloration rouge, caractéristique de cétoses.

8°**Réaction de Rosenthaler.** (2). — La solution chauffée avec de la vanilline et de l'acide chlorhydrique prend une coloration rose (cétose).

9° **Action de la phénylhydrazine.** — Nous savons d'après Fischer que les sucres contenant dans leurs molécules des fonctions aldhéhydiques ou cétoniques réagissent à froid sur une molécule de phénylhydrazine en donnant des phénylhydrazones. Ainsi avec le **glucose,** on a :

$$\underset{\text{glucose}}{CH^2OH-(CHOH)^3-CHOH-C\overset{O}{\underset{H}{<}}} + \underset{\text{phénylhydrazine}}{C^6H^5-NH-NH^2} \rightarrow H^2O + \underset{\text{glucose — phénylhydrazone}}{CH^2OH-(CHOH)^3-CHOH-CH=N-NH-C^6H^5}$$

Avec le **fructose:**

$$\underset{\text{fructose}}{CH^2OH-(CHOH)^3-CO-CH^2OH} + \underset{\text{phényl hydrazine}}{C^6H^5-NH^2} \rightarrow H^2O + \underset{\text{fructose-phénylhydrazine}}{CH^2OH-(CHOH)^3-C(=N-NH-C^6H^5)-CH^2OH}$$

mais à chaud et en présence d'un excès de phenyl hydrazine, l'hydrazone d'abord formée perd les 2 atomes d'hydrogène

(1) Ber. d. deutsch. Ch. Ges. 1908 p. 1783.
(2) Nachweis organischer Verbindungen 1923, p. 211.

d'une fonction alcoolique voisine de la fonction hydrazone de telle sorte que cette fonction alcoolique se transforme ainsi en fonction aldhéhydique ou cétonique (selon qu'on a affaire à un alcool primaire ou secondaire) le glucose phényl hydrazone

$$CH^2OH-(CHOH)^3-CHOH-CH=N-NH-C^6H^5$$

donne une fonction cétonique :

$$CH^2OH-(CHOH)^3-CO-CH=N-NH-C^6H^5+H^2$$

et le fructuose phénylhydrazone :

$$CH^2OH-(CHOH)^3-\underset{\underset{N-NH-C^6H^5}{\|}}{C}-CH^2OH$$

donne une fonction aldéhydique :

$$CH^2OH-(CHOH)^3-\underset{\underset{N-NH-C^6H^5}{\|}}{C}-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} \quad +H^2$$

l'hydrogène ainsi séparé de la molécule ne se dégage pas mais réagit sur la phénylhydrazine et la dédouble en ammoniaque et aniline.

$$C^6H^5-NH-NH^2+H^2 \rightarrow NH^3+C^6H^5-NH^2$$

mais en présence d'excès de phénylhydrazine il y a formation d'osazones qui sont identiques pour le glucose et le fructose et voici le cycle des réactions :

1) $CH^2OH-(CHOH)^3-CHOH-C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow H\end{matrix} + C^6H^5-NH-NH^2 \rightarrow$

glucose

$$CH^2OH-(CHOH)^3-CHOH-CH=N-NH-C^6H^5$$

glucose phenylhydrazone

1) $CH^2OH-(CHOH)^3-CO-CH^2OH+C^6H^5-NH-NH^2 \rightarrow$

fructose

$$CH^2OH-(CHOH)^3-\underset{\underset{N-NH-C^6H^5}{\|}}{C}-CH^2OH$$

fructose phenylhydrazone

2) $CH^2OH-(CHOH)^3-CHOH-CH=N-NH-C^6H^5 \rightarrow$

glucose phenylhydrazone

$CH^2OH-(CHOH)^3-CO-CH=N-NH-C^6H^5 + H^2$

glucose phenylhydrazone

avec fonction cétonique.

2) $CH^2OH-(CHOH)^3-C(=N-NH-C^6H^5)-CH^2OH \rightarrow$

fructose phenylhydrazone

$CH^2OH-(CHOH)^3-C(=N-NH-C^6H^5)-C(=O)H$

fructose phénylhydrazone

avec fonction aldéhydique

3) $CH^2OH-(CHOH)^3-CO-CH=N-NH-C^6H^5 + NH^2-NH-C^6H^6 \rightarrow CH_2OH-(CHOH)^3-C(=N-NH-C^6H^5)-CH=N-NH-C^6H^5$

glucose phénylhydrazone réduit — glucosazone

3) $CH^2OH-(CHOH)^3-C(=N-NH-C^6H^5)-C(=O)H$

fructose phénylhydrazone réduit

et la formule est la même pour le glucose ou le fructose.

Par ce procédé Fischer a réalisé la transformation d'une aldose en cétose correspondant, en opérant comme il suit :

les osazones chauffées avec de l'acide chlorhydrique concentré se dédoublent par hydratation en deux molécules de phénylhydrazine et un composé à la fois aldéhydique et cétonique qui est un aldocétose ; par exemple :

$CH^2OH-(CHOH)^3-C(=N-NH-C^6H^5)-CH=N-NH-C^6H^5 + 2H^2O + 2HCl \rightarrow$

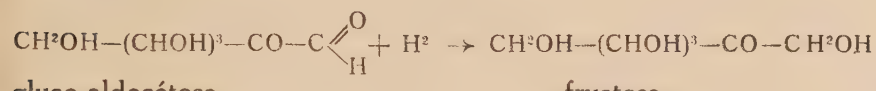
glucosazone

$CH^2OH-(CHOH)^3-CO-C(=O)H + 2NH^2-NH-C^6H^5, HCl$

gluco-aldocétose — chlorhydrate de phényl hydrazine

par conséquent les aldocétoses peuvent être obtenues soit en partant des aldoses, soit en partant des cétoses, puisque les unes et les autres forment la même osazone comme nous venons de le voir.

Si on hydrogène, les aldocétoses régénèrent toujours les cétoses, moyen qui permet de passer d'une aldose à une cétose :



gluco-aldocétose — fructose

Avec la solution additionnée de phénylhydrazine en milieu acéto-acétique et chauffée au B. M. pendant $\frac{1}{2}$ heure, nous avons observé la formation d'un précipité jaune cristallin qui persiste à chaud. Après refroidissement on voit se former un autre précipité abondant.

Cela étant, nous avons chauffé le tube dans un B. M. bouillant et filtré à chaud pour séparer les osazones de solubilité différente ; puis le précipité sur le filtre est lavé à l'eau distillée bouillante, séché et examiné au microscope : il est formé de cristaux jaunes, groupés en pinceaux ou en éventails, qui sont caractéristiques de la glucosazone (glucose ou fructose).

Le filtrat, après refroidissement, a laissé déposer une masse cristalline jaune qui, recueillie sur un filtre, est lavée et séchée ; examinée au microscope elle apparait constituée par de fines aiguilles en rosaces comme l'est la lactosazone ; comme cette dernière, elles sont solubles dans l'eau bouillante. Pour pouvoir affirmer la présence du lactose, nous avons suivi la technique suivante : Le liquide sucré a été hydrolysé, puis après neutralisation traité par la phénylhydrazine en milieu acétique au B. M. bouillant. On filtre à chaud pour séparer les osazones formées dans ces conditions (glucosa-

zone, levulosazone) et le filtrat est additionné de méthyl phényl-hydrazine qui après chauffage au B. M. donne par refroidissement un précipité de galactose méthyl-phenylhydrazone formé de lamelles libres ou groupées en rosaces (1).

Pour chercher le saccharose nous avons utilisé les deux réactions suivantes qui permettent de déceler le saccharose même en présence des sucres réducteurs simples ou hydrolysables :

1° On ajoute au liquide sucré quelques gouttes de solution de nitrate de cobalt à 5%, puis un léger excès de lessive de soude : si le liquide contient du saccharose il prend une teinte améthyste foncée assez persistante ; dans ces conditions le glucose prend une coloration bleue disparaissant aussitôt pour faire place à une teinte vert-sâle ; le lactose donne une coloration bleue fugace.

Notre solution sucrée ainsi traitée a pris une coloration bleue qui passe presque aussitôt au bleu verdâtre (absence de saccharose).

2° En chauffant au B. M. bouillant pendant 45 minutes une solution sucrée avec 3 cc. d'eau oxygénée à 12 volumes, et 2 cc. de lessive de soude à 36° Baumé, puis 0,5 gr. de bioxyde de manganèse (par gramme de sucre exprimé en lactose) tous les sucres réducteurs sont transformés en produits inactifs sur la lumière polarisée, le saccharose seul est respecté. Après refroidissement et neutralisation par l'acide nitrique dilué, puis défécation au sous-acétate de plomb suivie de filtration, on obtient un liquide dont le pouvoir rotatoire correspond seulement au saccharose préexistant dans le mélange (2).

---

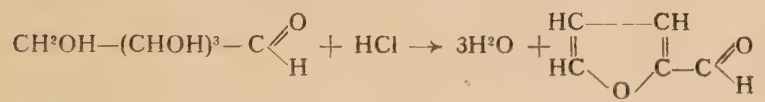
(1) Aagaard. — Thèse de Dr. Phie Strasbourg 1922 p. 64.
(2) Le meland. — Journal Pharm. et Chimie 1910 T. 2, p. 298.

Notre solution sucrée, dans ces conditions, n'avait aucune action sur la lumière polarisée : elle ne contenait donc pas de saccherose.

Recherche des pentoses. —

Nous avons distillé la solution sucrée additionnée d'acide chlorhydrique dans la proportion de 12%, et le distillat a été soumis aux deux réactions suivantes :

1° Avec l'acétate d'aniline il donne une coloration rouge, ce qui indique la formation de furfurol aux dépens d'un pentose. Par exemple l'arabinose donne :



arabinose (pentose) furfurol

2° Le distillat est traité par la levure de bière qui élimine les hexoses, puis le liquide fermenté est chauffé avec de l'orcine et de l'acide chlorhydrique concentré. (réaction de G. Bertrand) (1).

Nous avons obtenu une coloration rouge-brunâtre puis violacée qui caractérise la présence d'un pentose, et nous l'avons identifié par la réaction de Neumann (2) qui était nettement positive pour l'arabinose (coloration rouge violet) : nous sommes donc en présence d'arabinose.

Étude chimique des cristaux abandonnés par la solution alcoolique sucrée (p. 28)

Sur ces cristaux blancs prismatiques de saveur piquante nous avons effectué les réactions suivantes :

1° Avec la liqueur cuproalcaline, pas de réduction même après hydrolyse acide ;

(1) G. Bertrand et P. Thomas : Loc. cit. p. 64.
(2) Neumann : Biochemie Zeitsch. 1906 I, p. 383.

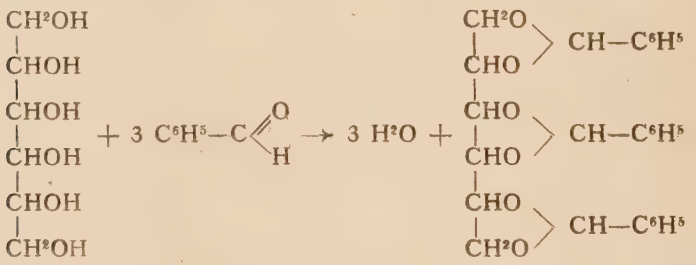
2° Chauffés dans une capsule de porcelaine ils fondent, et à haute température se décomposent en donnant un résidu noir ;

3° Ils ne renferment ni azote, ni soufre, ni phosphore.

4° Ils ne donnent aucune réaction nette ni avec les acides, ni avec les alcalis.

5° Chauffés dans un tube à essai sec avec du sulfate acide de potasse, ils dégagent des vapeurs qui recolorent la solution de bisulfite de rosaniline.

Recherche des polyalcools : — Nous avons fait la réaction caractéristique des polyalcools par la combinaison avec un aldhéhyde pour former un acétal, par exemple la mannite se combine avec l'aldhéhyde benzoïque en donnant l'acétal benzoïque suivant l'équation :



il peut se fixer autant des restes aldéhydiques qu'il y a de fois 2(OH) alcooliques. Les acétals benzoïques sont totalement insolubles dans l'eau, par conséquent servent à caractériser et isoler un certain nombre d'alcools plurivalents. Dans ce but nous avons opéré de la manière suivante :

nous avons fait la même réaction à la fois sur notre substance et sur la mannite prise comme polyalcool témoin. Nous avons dissous séparément 2 gr, de chacun d'eux, dans un flacon à col large, avec 1cc. d'eau distillée, puis nous les avons additionnés de 6 cc. d'acide sulfurique à 50% en volume et 2cc. d'aldhéhyde benzoïque ; les flacons bien

bouchés ont été agités vigoureusement de temps en temps. Le contenu du flacon témoin a donné une masse solide surnageant la solution acide : formation de l'acétal benzoïque dont la formule est inscrite plus haut ; nous avons filtré cet acétal à la trompe, l'avons lavé à l'eau distillée (pour chasser l'acide) et ensuite à l'alcool (pour enlever l'excès d'aldéhyde benzoïque) et l'avons fait cristalliser dans l'alcool. Avec notre substance il n'y a pas eu formation d'acétal.

Nous avons alors fait l'analyse qualitative complète de ce produit et nous sommes arrivé à ce résultat que notre substance était bien un malate de sodium dont les réactions caractéristiques étaient très nettes.

En résumé voici le résultat de l'analyse de la solution sucrée :

1 Glucose,
2 Fructose
3 Lactose
4 Arabinose
5 Cristaux de malate de sodium.

II. — Analyse du précipité obtenu avec l'acétate de plomb : acides organiques.

Ce précipité a été mis en suspension dans l'eau distillée bouillante et soumis à l'action d'un vif courant d'hydrogène sulfuré. On filtre : le sulfure de plomb reste sur le filtre tandis que les acides organiques mis en liberté passent dans le filtrat. Ce filtrat neutralisé avec la potasse est réduit jusqu'à un volume de 15cc. environ.

Le liquide ainsi concentré est additionné d'un volume double d'alcool et abandonné au repos jusqu'au lendemain. Par filtration, il laisse sur le filtre une substance rouge qui est soluble dans l'eau et cette solution aqueuse additionnée de perchlorure de fer se colore en bleu-noir, (tanin).

Le filtrat a servi à la recherche des acides organiques. Dans ce but, nous l'avons divisé en deux parties sur lesquelles nous avons appliqué les méthodes analytiques suivantes :

A. — Sur la première partie, nous avons essayé la technique de Joergensen (1). Le liquide est additionné de 3cc. d'acide acétique cristallisable et le mélange est agité de temps en temps pendant 48 heures ; dans ces conditions, d'après l'auteur, s'il y a de l'acide tartrique, il précipite sous forme de cristaux blancs légèrement jaunâtres, (tartrate acide de potassium). Avec notre solution, nous avons obtenu un précipité jaunâtre que nous avons séparé par filtration.

Le filtrat est chauffé au B. M. pour éliminer l'alcool et l'acide acétique, et la solution aqueuse est additionnée de quelques centicubes d'acide sulfurique dilué, puis épuisée par l'éther éthylique dans une ampoule à séparation ;

(1) Joergensen. — Zeitschr. f. d, Unters. d. Nahrungs- u. Genusum. 1907 Vol. 13, p. 241.

la solution éthérée est séparée et évaporée : elle abandonne un résidu brunâtre de réaction très acide, mais sans odeur désagréable.

Une partie de ce résidu est traitée par l'eau chaude qu'on filtre, puis concentre ; le liquide, qui par refroidissement n'a rien laissé déposer, est neutralisé par l'ammoniaque et additionné de perchlorure de fer ; on obtient ainsi un précipité brun, non caractéristique du succinate ferrique qui est vert D'autre part, une partie du résidu éthéré en se volatilisant n'a pas donné l'odeur irritante et si caractéristique de l'acide succinique.

La solution aqueuse après avoir été ainsi épuisée par l'éther est neutralisée, puis additionnée de 15 cc. environ de solution de chlorure de baryum à 10% : il s'est produit un précipité abondant dû aux sels de baryum des acides phosphorique, tannique, sulfurique, citrique et malique (si toutefois les acides citrique et malique se trouvent en quantité notable, car leur sel de baryum est soluble dans un excès d'eau).

Le précipité obtenu est traité par une assez grande quantité d'eau froide pour dissoudre le citrate et le malate, puis on filtre : 75 cc. de filtrat sont agités avec 25cc. d'alcool absolu et on abandonne au repos pendant 6 heures : il se forme un précipité qu'on purifie par dissolution dans l'eau distillée ; cette précipitation par l'alcool absolu est répétée 3 fois et laisse finalement à l'analyse un précipité et un filtrat alcoolique.

a). — Dans le précipité nous avons caractérisé l'acide citrique par les réactions suivantes :

1° Réaction de Merck : la substance est chauffée au B. M. bouillant avec de l'acide sulfurique concentré pendant 8 minutes ; en présence d'acide citrique, le mélange dilué et alcalinisé donne avec le nitroprussiate de soude une co-

loration rouge-rubis qui, par addition d'acide acétique, vire au violet.

2° Réaction de Dénigès (1) : 5cc. de solution de la substance sont additionnés de 1cc. de liqueur acide de sulfate de mercure et portés à l'ébullition ; on ajoute goutte à goutte une solution de permanganate de potasse à 20 % : en présence d'acide citrique il y a décoloration et formation d'un précipité floconneux ou d'un trouble blanc.

3° Formation de citrate de calcium, précipité à l'ébullition.

Toutes ces réactions ont été positives avec notre produit donc présence d'acide citrique.

b). — Le filtrat alcoolique a été évaporé doucement, puis additionné de son volume d'alcool à 95° : il se forme un précipité blanc peu abondant qui donne les réactions suivantes :

1° Réduction d'une solution de chlorure de palladium par chauffage en milieu alcalin.

2° Diazoréaction de Rosenthaler (2) : l'acide malique additionné d'un mélange d'acide sulfurique et de nitrite de soude puis alcalinisé donne une coloration rouge-violet.

3° Réaction de Dénigès (3) : Si à une solution même très étendue d'acide malique ou de malate, additionnée du dixième de son volume d'acétate mercurique à 5 % et portée à l'ébullition on ajoute quelques gouttes de permanganate de potasse à 2 p. 100, on obtient un précipité blanc d'oxalacétate de mercure (l'acide malique oxydé par MnO^4K est transformé en acide oxalacétique qui, empruntant Hg à l'acétate mercurique, donne une combinaison insoluble).

(1) Denigès : Précis de chimie analytiquoe 1920, p. 192.
(2) Rosenthaler. — Nachw. organisch. Verbindungen. 1914, p. 347.
(3) Denigès. — Loc. cit. 1920, p. 191.

Toutes ces réactions ont été positives avec notre produit, donc présence d'acide malique.

B. — Sur la deuxième partie de notre solution contenant le mélange d'acides, nous avons essayé la technique de Schmidt (1).

Cette méthode consiste à traiter la solution avec une solution concentrée d'acétate de calcium et un excès d'eau de chaux et à chauffer : après refroidissement, s'il se dépose un précipité blanc, celui-ci peut contenir de l'oxalate et du tartrate de calcium. Nous avons obtenu dans ces conditions un précipité qui, recueilli sur un filtre et lavé à l'eau bouillante (le filtrat sera étudié à la suite), a été traité par une solution chaude d'acide acétique afin de dissoudre le tratrate et de le séparer ainsi de l'oxalate. Nous avons observé que le précipité se dissout en totalité (donc absence d'acide oxalique qui est insoluble dans ces conditions) d'autre part, dans le fitrat acétique, l'acide tartrique est caractérisé par les réactions suivantes :

1° une portion de filtrat acétique concentré, additionné d'ammoniaque, donne un trouble blanchâtre qui disparait en ajoutant une solution de chlorure d'ammonium.

2° Réaction de Mœhler modifiée par Dénigès (2) : dans un tube, on met 3cc. d'acide sulfurique concontré, 3 gouttes d'une solution aqueuse de résorcine à 2 % et 3 gouttes du filtrat acétique ; on agite et on chauffe : il se développe une coloration rose-violacée.

3° Réaction de Fonton. — On ajoute au filtrat acétique quelques centicubes d'une solution aqueuse de sulfate ferreux, quelques gouttes d'eau oxygénée et un excès de soude, on obtient une coloration violacée.

(1) Schmidt. — Ausführlichen Lehrbuch d. Pharmaceutischen Chemie, 1896, II, p. 542.
(2) Denigès. — Loc. cit. 1920, p. 191.

Toutes ces réactions étant nettement positives avec notre produit, nous avons conclu à la présence d'acide tartrique. Quant au filtrat séparé du précipité que nous venons de caractériser, il peut centenir les acides citrique, malique, et succinique.

Pour séparer l'acide citrique nous avons porté ce filtrat à l'ébullition pendant 20 minutes : il s'est déposé un léger précipité blanc qui ne donne pas nettement les réactions de l'acide citrique ; on le sépare par filtration et le filtrat a été divisé en deux parties.

La première partie a été épuisée par l'éther éthylique dans une ampoule à séparation et la couche éthérée, séparée, est évaporée : elle laisse un résidu ne donnant aucune des réactions de l'acide succinique. Le liquide séparé de l'éther est traité par une solution d'acétate neutre de plomb, il se forme un précipité blanc de malate de plomb.

La deuxième partie du filtrat (pouvant contenir les acides malique et succinique) donne avec le perchlorure de fer un précipité brun peu abondant mais non caractéristique de succinate ferrique qui est vert ; on filtre et dans le liquide nous avons à nouveau caractérisé l'acide malique par précipitation avec la solution d'acétate neutre de plomb.

Au total, voici les acides organiques trouvés dans l'extrait alcoolique à froid (à l'exception des acides gras) :

Acide tannique.
Acide tartrique.
Acide citrique.
Acide malique.

III. — Analyse du précipité obtenu par le sous-acétate de plomb.

Ce précipité a été traité comme le précédent. Après élimination du plomb le résidu sec obtenu, peu abondant d'ailleurs, a été redissous dans l'eau et nous avons tout d'abord recherché si cette solution aqueuse renfermait du mannose (qui peut être dans certaines conditions précipité par le sous-acétate de plomb) : le résultat a été négatif.

Nous avons distillé la solution en présence d'acide chlorhydrique et le distillat nous a donné une coloration rouge avec l'acétate d'aniline. Elle renferme donc des **substances pectiques.**

IV. — Analyse du résidu de l'extrait alcoolique insoluble dans l'eau à 75°—80°.

Le résidu insoluble dans l'eau distillée à 75°—85° est très peu soluble dans l'alcool à 95°. Séché, il a l'aspect d'une substance noirâtre, demi-solide, tachant le papier. Par oxydation (en le chauffant dans un tube à essai sec avec le bisulfate de potassium) nous avons observé le dégagement d'un gaz irritant qui recolore un papier humecté d'une solution de bisulfate de rosaniline, indice de la formation d'une aldéhyde : l'acroleïne. Ces expériences nous prouvent que nous sommes en présence d'une matière grasse ; nous avons essayé de la purifier en traitant cette substance avec de l'éther de pétrole sec exempt d'eau et décantant la solution pétrolique, le traitement étant continué jusqu'à ce que l'éther de pétrole ne dissolve plus rien. Le résidu demeuré insoluble dans ce solvant se présente sous forme d'une masse noire demi-solide, résineuse, à odeur aromatique, insaponifiable et ne donnant aucune réaction ni avec les acides ni avec les alcalis concentrés ; elle est peu soluble dans l'alcool à 95°, insoluble dans l'éther de pétrole, l'éther éthylique et le chloroforme à froid. Nous avons tout de suite pensé être en présence d'une **résine,** mais dont nous avons abandonné l'analyse, étant donné la petite quantité dont nous disposions ; toutefois nous pouvons dire que cette résine est probablement constituée par différents carbures et alcools supérieurs et contient une **essence aromatique.**

Quant à la solution pétrolique, elle a été évaporée et a abandonné un corps gras (50 grs environ) d'une couleur noirâtre. Nous avons essayé de le décolorer pour opérer certaines déterminations physico-chimiques.

Dans ce but, nous avons traité, au Bain-Marie, la solution pétrolique du corps gras avec du charbon animal :

mais celui-ci a absorbé près de la moitié de la substance sans d'ailleurs produire une décoloration appréciable et permettre les déterminations envisagées.

Ces déterminations seront exécutées sur le corps gras, moins coloré, obtenu par des extractions à l'éther éthylique, l'éther de pétrole et au chloroforme, (voir page 57).

Saponification : Nous avons fait la saponification de 25 grs. du corps gras avec de la potasse alcoolique, en chauffant au B. M. avec réfrigérant à reflux, pendant deux heures. Le savon formé a été précipité par le chlorure de sodium et séparé du liquide qui contient habituellement : les insaponifiables, la glycérine, les sels d'acide gras volatils. Ce liquide a été épuisé par l'éther éthylique et la solution éthérée, évaporée, n'a laissé qu'une trace de résidu résineux.

Acides gras volatils et glycérine : Dans le liquide déjà épuisé par l'éther, nous avons décelé la présence des acides acétique et butyrique et de la glycérine par les méthodes que nous exposerons plus loin en étudiant les corps gras extraits par l'éther, l'éther de pétrole et le chloroforme.

Acides gras non volatils : Le savon a été dissous dans l'eau et la solution fut acidulée par l'acide sulfurique pour libérer les acides gras ; la masse qui se sépare est recueillie sur un filtre et lavée à l'eau distillée : c'est une substance molle, colorée en vert noirâtre, dans laquelle nous avons décelé la présence des acides oléïque et palmitique par la méthode exposée également plus loin.

En résumé nous avons trouvé dans le corps gras obtenu par une longue extraction au moyen de l'alcool à 95° à froid les corps suivants :

Saponifiable : { 1) acide acétique
2) acide butyrique
3) acide oléïque
4) acide palmitique

Insaponifiable : { glycérine
résine odorante

Nous n'avons trouvé ni phytostérol, ni cire ; mais ces corps ont été décelés par extraction au moyen de l'alcool bouillant (appareil de Kumagava et Suto) et au moyen de l'éther de pétrole, l'éther éthylique et le chloroforme (voir ces extraits.)

V. — Analyse des Matières Colorantes.

Au cours de nos recherches nous avons isolé trois matières colorantes différentes, une brune, une jaune et une rouge, toutes trois amorphes.

1° **Matière colorante brune :** Elle a été isolée, nous l'avons vu précédemment (page 27), de l'extrait alcoolique évaporé à sec, et se présente sous forme d'une poudre à odeur légèrement aromatique. Elle est insoluble dans l'eau à chaud comme à froid, insoluble également dans l'eau acidulée à 2 % d'acide chlorhydrique ; très peu soluble dans les éthers éthylique, acétique, l'éther de pétrole, le chloroforme, le benzène ; soluble dans l'alcool à 60—95° ; très soluble dans l'acétone. Avec l'acide sulfurique concentré la coloration devient vert-jaunâtre ; avec les alcalis (soude, ammoniaque) elle devient rouge-marron.

Elle réduit la liqueur cuproalcaline ;

avec la phloroglucine et acide chlorhydrique concentré: coloration jaune ;

la réaction de Selivanoff (Résorcine + HCl) est également positive ;

avec la phényl-hydrazine en milieu acétoacétique : ne donne pas d'osazone ;

avec le perchlorure de fer : coloration bleu-noir ;

avec le réactif de Millon : précipité vert ;

avec l'acide picrique : précipité jaune ;

avec le tanin : aucun précipité ;

avec les réactifs de Bouchardat et de Dragendorff : précipité brunâtre ;

la recherche de l'azote a été positive ;

celle du soufre et du phosphore fut négative.

Point de fusion (déterminé au bloc Maquenne) : 250°.

D'après ces réactions nous pouvons donc dire que nous sommes en présence d'une matière colorante azotée contenant une ou plusieurs fonctions quinoniques et pyrroliques (C'est probablement un dérivé de la chlorophylle).

2° **Matière colorante rouge :** Cette substance a été obtenue par extraction à l'alcool à 95°, dans un appareil à épuisement continu type Soxhlet, de la plante déjà épuisée par l'alcool froid. Un accident de laboratoire nous a fait perdre ce colorant. Mais elle a été mentionnée par Labbé (1) qui l'a trouvée dans le liquide de secrétion de Drosera en faisant des recherches biologiques sur la plante fraîche. D'après cet auteur, elle proviendrait de la métamorphose de la chlorophylle et donne les caractères de la phyllocyamine de Frémy et de Gloez.

3° **Matière colorante jaune-verdâtre :** Ce colorant a été obtenu en partie par l'alcool mais surtout par l'éther éthylique. C'est une poudre qui au microscope apparaît sous forme de grains. Elle est soluble dans l'éther éthylique et dans le chloroforme, peu soluble dans l'alcool, l'éther de pétrole et le benzène ; très peu soluble dans l'acétone et insoluble dans l'eau. Avec l'acide sulfurique concentré elle donne une coloration verdâtre ; avec la soude, l'ammoniaque ou la potasse, une coloration jaune-orangé ; avec le perchlorure de fer une coloration brun-noir. Les réactions de phytostérols sont positives.

Elle réduit la liqueur cupro-alcaline, mais ne donne pas d'osazone ; d'ailleurs les réactions des sucres sont négatives. Elle ne donne pas non plus de précipité avec le réactif de Dragendorff, et ne renferme ni azote, ni soufre, ni phosphore. Son point de fusion est : 85°.

Ce colorant accompagne toujours le principe cristallin que nous avons retiré de la plante. Dans nos essais préli-

(1) Labbé : Thèse de Doctorat en Pharm. Paris 1904 p. 41

minaires, ce dernier a été mentionné comme réducteur, et pour cette raison avait été considéré comme un glucoside possible. Mais quand nous avons réussi a obtenir une quantité suffisante de substance cristalline (Drosérine) et à la purifier du colorant qui l'accompagne, nous avons trouvé que ce principe n'était plus réducteur ; la réduction était tout simplement due à la présence de cette matière colorante réductrice.

En résumé, nous pouvons conclure que nous sommes en présence d'une matière colorante non azotée analogue à la xanthophylle, (C^{40} H ^{56} O^2) qui est un produit d'oxydation de la carotine.

Aucune des trois matières colorantes n'est entraînable par la vapeur d'eau (les distillats sont incolores) et ne donne avec l'acétate de nickel les colorations des oxyquinones (réaction de Brissemoret et Combes) (1).

(1) Voir Introduction.

VI. — Etude chimique des principes cristallins.

1° **Droséroside.** —

Cette substance a été isolée de la plante comme nous l'avons indiqué précédemment (page 25) et nous avons obtenu 2 gr. 50 de Droséroside pour 2 kgrs. 500 de plante sèche, soit un rendement de 1. p. 1000.

Le Droséroside se présente au microscope sous forme de cristaux prismatiques jaunes ; sa constitution cristalline est d'ailleurs déjà visible à l'œil nu. Elle est inodore et de saveur peu amère. Son point de fusion, déterminé au bloc de Maquenne, est 193—194°.

Solubilité — : Le Droséroside est soluble dans l'alcool à 80°, dans l'acétone et dans l'eau chaude ; il est peu soluble dans l'alcool absolu, l'éther éthylique et l'éther acétique ; insoluble dans l'eau froide, le benzène, l'éther de pétrole et le chloroforme.

Recherche de l'azote, du soufre et des halogènes — : Dans un tube à essai sec, nous avons chauffé doucement d'abord, puis jusqu'au rouge sombre, 2 à 3 centigrammes de substance avec quatre fois environ son volume de sodium; le mélange fond et ensuite se carbonise et le carbone ainsi formé se combine avec l'azote en donnant un cyanure, le soufre donne un sulfure et les halogènes également donnent des halogénures de sodium. Le tube encore chaud est plongé dans un peu d'eau distillée contenu dans un verre, le tube se brise : on délaie son contenu dans l'eau ; on filtre et dans le filtrat on cherche le cyanure (par la formation de bleu de Prusse) le sulfure et les halogènes par les procédés habituels : avec notre produit, les résultats furent négatifs.

Principales réactions du Droséroside : La solution aqueuse du Droséroside est neutre au tournesol. Avec cette solution nous avons observé les réactions suivantes :

1° Avec l'acide sulfurique concentré : coloration jaune d'or.
2° Avec la soude : coloration jaune orangé qui se décolore en la neutralisant et qui vire au jaune en l'additionnant d'un excès d'acide.
3° Avec le perchlorure de fer : coloration bleu-noir.
4° Avec le tannin : précipité blanc.
5° Avec l'acide picrique : pas de précipité.
6° Avec le réactif de Millon : précipité blanc.
7° Avec le réactif de Dragendorff : précipité rouge-brunâtre.
8° Avec le réactif de Bouchardat : précipité brun.
9° Le Droséroside absorbe le brome en décolorant la solution d'eau bromée.
10° Avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique concentré, elle ne donne pas de coloration caractéristique.
11° Avec l'orcine et l'acide chlorhydrique on n'obtient pas davantage de coloration caractéristique, mais un léger précipité brun.
12° Avec la résorcine et l'acide chlorhydrique, rien de caractéristique.
13° La solution aqueuse de Droséroside ne réduit pas directement la liqueur cupro-alcaline et ne donne pas d'osazone, mais une réduction très nette a lieu après hydrolyse acide au moyen de l'acide chlorhydrique ou après hydrolyse biologique au moyen de l'émulsine.
14° La solution de Droséroside chauffée avec l'acide chlorhydrique donne un précipité jaune composé de cristaux aiguillés, groupés en rosettes, comme les cristaux de «Drosérine» que nous étudierons à la suite, et les uns

et les autres ont d'ailleurs le même point de fusion et des propriétés physicochimiques identiques.

Nous avons filtré pour séparer le précipité cristallin et nous avons obtenu un filtrat limpide très réducteur.

15° La Droséroside n'est pas entraînable par la vapeur d'eau (le distillat est incolore) et il ne donne pas avec l'acétate de nickel les colorations oxyquinoniques indiquées par Brissemoret.

Analyse élémentaire : Nous avons effectué l'analyse élémentaire du Droséroside par microdosage selon la méthode de Pregl et avons obtenu les résultats suivants :

	I	II
Prise d'essai	5 mgr 560	6 mgr 775
CO^2	9 mgr 407	11 mgr 500
H^2O	2 mgr 302	2 mgr 865
C %	46,2	46,3
H %	4,6	4,7
O % par différence	49,2	49.

Mais nous n'avons pu déterminer, par micro-ébullioscopie, le poids moléculaire et par suite établir la formule de ce corps, sa solubilité dans l'alcool ou l'acétone n'étant pas suffisamment grande ou suffisamment rapide : tenir compte, dans ces conditions, des chiffres obtenus dans les divers essais que nous avons tentés serait abuser de la méthode.

Constitution moléculaire du Droséroside : Des réactions mentionnées plus haut nous pouvons déduire les conclusions suivantes :

a) Le Droséroside ne renferme pas d'azote et par conséquent ne saurait se ranger dans le groupe des alcaloïdes bien qu'il donne certaines réactions de ces substances (voir réactions N° 4, 6, 7, 8).

b) Le Droséroside absorbant le brome est donc une substance non saturée.

c) Le changement de coloration avec les acides et les alcalis nous montre la possibilité de la présence d'une ou de plusieurs fonctions lactone, ou anhydrides d'acides.

d) La- réaction N° 3 nous indique la possibilité de la présence d'une ou de plusieurs fonctions phénoliques.

e) L'acquisition de la propriété nettement réductrice après hydrolyse (réaction N° 14) prouve que la substance est un composé organique constitué par un sucre dont plusieurs fonctions alcooliques sont éthérifiées par des radicaux paraissant appartenir à la série aromatique et qui ne serait pas autre chose que la Drosérine.

Essais physiologiques : 2 centigr, de Droséroside en solution dans 2cc. d'eau sont injectés sous la peau du dos d'une grenouille de 23 grammes. Trois à quatre heures après, elle commence à rejeter une bave spumeuse ; d'autre part elle élimine des filaments ou de petites pelotes d'un jaune-verdâtre plus ou moins foncé, et l'eau du cristallisoir où elle se trouve se teinte en jaune : Ces excréta donnent nettement la réaction des pigments biliaires. En outre, l'animal demeure inerte, paraissant comme engourdi et meurt 42 heures après avoir reçu l'injection : il présente une pigmentation jaune de tous les téguments et une grosse vésicule biliaire, gonflée de bile. Nous avons répété cette expérience et obtenu des résultats semblables. (Une grenouille témoin de même poids avait reçu en injection, dans les mêmes conditions, un volume identique d'eau distillée). — Nous avons aussi placé une grenouille dans un cristallisoir dont l'eau avait été additionnée de Droséroside : elle mourut dans les 48 heures, mais sans présenter d'ictère.

II Drosérine. —

Cette substance a été isolée de la plante comme nous l'avons indiqué (page 26) et nous en avons obtenu 2 grs pour 2 kgrs 500 de plante sèche , soit un ren-

dement de 0 gr. 80 p. 1000. D'autre part nous avons préparé cette substance à l'état pur en épuisant la plante par l'éther de pétrole pendant 24 heures dans un appareil à extraction continue type Soxhlet ; après épuisement, la plante retirée de l'appareil est séchée à l'air libre, puis introduite de nouveau dans l'appareil et épuisée par l'éther éthylique pendant 48 heures.

La solution éthérée ainsi obtenue est concentrée jusqu'à 50 cc., mise dans une ampoule à décantation d'un litre et traitée par de l'eau à 50—60° : la couche aqueuse qui contient la Drosérine en suspension et en dissolution partielle est séparée : On continue cet épuisement jusqu'à ce que l'eau chaude n'enlève rien.

Les liquides aqueux sont réunis et abandonnés dans un cristallisoir : la substance cristalline se dépose par repos et refroidissement ; elle est séparée et lavée par l'éther de pétrole et séchée.

La substance ainsi obtenue se pésente sous forme des cristaux jaune-verdâtre microscopiques, aiguillés, groupés en rosettes. Chauffée sur le bloc de Maquenne elle commence à émettre des vapeurs vers 235—240°, et à 298° elle laisse un liquide rouge-brunâtre, d'odeur résineuse aromatique.

Solubilité : La Drosérine est soluble dans l'alcool à 80°, l'acétone, l'éther acétique, l'éther éthylique surtout à chaud ; peu soluble dans l'alcool absolu, l'éther éthylique à froid ainsi que dans l'eau chaude ; insoluble dans l'eau froide, la benzène, l'éther de pétrole et le chloroforme.

Recherche de l'azote, du soufre et des halogènes : Pour cette recherche nous avons suivi la méthode déjà indiquée à propos du Droséroside : les résultats ont été négatifs.

Réactions principales de la Drosérine : La solution aqueuse chaude de la Drosérine est neutre au tournesol. Avec cette solution nous avons observé les réactions suivantes :

1° Avec l'acide sulfurique concentré : coloration jaune d'or.
2° Avec la soude : coloration jaune orangé qui se décolore en la neutralisant par un acide, mais en ajoutant un excès d'acide prend une coloration jaune.
3° Avec le perchlorure de fer : coloration bleu-noir.
4° Avec le tannin : précipité blanc peu abondant.
5° Avec l'acide picrique : pas de précipité.
6° Avec le réactif de Millon : précipité blanc.
7° Avec le réactif de Dragendorff : précipité rouge-brun.
8° Avec le réactif de Bouchardat : pas de précipité.
9° La Drosérine absorbe faiblement le brome.
10° Avec la phloroglucine et l'acide chlorhydrique concentré : pas de coloration caractéristique.
11° Avec l'orcine et l'acide chlorhydrique : précipité brun.
12° Avec la résorcine et l'acide chlorhydrique concentré : pas de coloration caractéristique.
13° Pas de réduction de la liqueur cupro-alcaline, ni avant ni après l'hydrolyse acide ou biologique (avec l'émulsine.)
14° La Drosérine, de même que le Droséroside, n'est pas entraînable par la vapeur d'eau (le distillat est incolore) et ne donne pas avec l'acétate de nickel le scolodations oxyquinoniques indiqués par Brissemoret.

Analyse élémentaire : Nous avons effectué cette analyse, de la Drosérine par microdosage selon la méthode de Pregl, et nous avons obtenu les résultats suivants :

	I	II
Prise d'essai	5 mgr 140	5 mgr 440
CO^2	9 mgr 848	10 mgr 309
H^2O	2 mgr 033	2 mgr 087
C %	52,2	51,7
H %	4,39	4,27
O % (par différence)	43,41	44,03

Les mêmes raisons, déjà données pour le Droséroside, ne nous ont pas permis la détermination du poids moléculaire par micro-ébullioscopie.

Constitution moléculaire de la Drosérine : D'après les réactions mentionnées ci-dessus, réactions qui sont presque identiques à celles du Droséroside sauf la propriété réductrice après hydrolyse et le point de fusion, nous pouvons conclure que la Drosérine est un corps non saturé appartenant à la série aromatique, possédant vraisemblablement plusieurs fonctions phénoliques, et une ou plusieurs fonctions lactone ou anhydride d'acide. Ce corps d'après nos recherches antérieures constitue vraisemblablement les radicaux éthérifiants des fonctions alcooliques du sucre pour former un glucoside qui est le Droseroside.

Essai physiologique : Nous avons injecté un centigramme de Drosérine, en suspension aqueuse, sous la peau du dos d'une grenouille pesant 19 grs. (Une injection d'une égale quantité d'eau distillée, soit 2cc., fut faite dans les mêmes conditions à une grenouille témoin de même poids) et avons observé les phénomènes suivants : 6 heures après l'injection, l'animal, dont les mouvements sont devenus très lents et qui se déplace difficilement, commence à plonger la tête dans l'eau ; le lendemain la grenouille demeurait inerte, ne réagissant pas quand on la touchait, et mourait 34 heures après avoir reçu la Drosérine (la grenouille témoin ne présenta aucun de ces symptômes).

En résumé, la plante renferme un glucoside, le **Droséroside,** et l'autre corps cristallisé isolé, que nous avons dénommé **Drosérine,** résulterait de l'hydrolyse du Droséroside par l'émulsine présente dans la plante.

VII. — Extraits pétrolique, éthéré et chloroformique.

Les épuisements par l'éther de pétrole, l'éther éthylique et le chloroforme ont donné les mêmes produits, principalement un corps gras et une poudre blanche qui se dépose par repos et refroidissement de ces solvants (sauf toutefois avec le chloroforme, dans lequel elle est très soluble) ; nous l'avons séparée par filtration, séchée et conservée pour son étude.

Les filtrats, par évaporation, donnent un résidu gras demi-fluide, qui a été épuisé par l'eau distillé à 75°—80° et dans la solution aqueuse nous avons recherché la présence d'alcaloïdes et de glucosides mais les résultats furent négatifs.

Ce résidu gras est d'une teinte jaune-verdâtre. Après l'avoir lavé à plusieurs reprises avec de l'eau chaude nous avons fait les déterminations suivantes :

a) la substance tache le papier, elle est soluble dans l'éther de pétrole, l'éther éthylique, le chloroforme et le benzène ; peu soluble dans l'alcool à 95°.

b) Oxydée à chaud par le bisulfate de potasse elle dégage des vapeurs blanches irritantes qui recolorent un papier imbibé d'une solution de bisulfite de rosaniline.

c) Indice d'acide : 8,73 (moyenne de deux déterminations)

d) Indice de saponification : 208,35 (id.)

e) Indice d'iode (méthode de Hüble) : 148,12 (moyenne de deux déterminations)

f) Point de fusion (au bloc de Maquenne) : 35°—37° (moyenne de deux déterminations)

Saponification : 10 grammes du corps gras sont additionnés de 20cc. de potasse alcoolique (20% KOH dans l'alcool à 70°) et chauffés au B. M. pendant deux heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. On chauffe d'abord doucement, puis on porte à l'ébullition jusqu'à ce

que la liqueur soit claire ; on transvase ensuite le savon encore chaud dans une ampoule à décantation et le savon resté dans le ballon est entraîné dans l'empoule par une petite quantité d'eau distillée (60cc.). Après refroidissement, le liquide est agité avec 100cc. d'éther de pétrole à P.E. = 30°—50°, et l'on abandonne au repos pendant 10 minutes , puis on sépare la couche pétrolique et on répète cet épuisement trois fois. Dans ces conditions nous avons :

I° une solution pétrolique qui contient les insaponifiables ; — II° une solution aqueuse du savon.

I. — Matières Insaponifiables :

Les solutions pétroliques sont réunies et abandonnées au repos : après 10 minutes il se dépose une poudre blanche amorphe qui est identique à la poudre blanchâtre indiquée plus haut et obtenue par repos et refroidissement des extraits pétrolique et éthéré. Nous les avons réunies puis purifiées par lavages d'abord à l'éther de pétrole, puis à l'alcool. Nous avons reconnu avoir affaire à une cire spéciale dont voici les caractères.

A — Cire :

Cette substance se présente sous forme d'une poudre blanche à aspect et toucher farineux ; elle fond à 70°, et après refroidissement se transforme en une masse ayant l'aspect et la consistance de la cire blanche. La plante sèche en contient environ 5 p. 100.

Solubilité : Elle est soluble dans le chloroforme et l'alcool bouillant ; peu soluble dans l'éther de pétrole, l'éther éthylique et le benzène à froid, mais soluble à chaud dans ces dissolvants ; elle est insoluble dans l'eau et l'alcool à froid.

Principales réactions :

1° oxydée à chaud par le bisulfate de potasse elle dégage des vapeurs irritantes qui recolorent la solution de bisulfite de rosaniline.

2° elle ne renferme ni d'azote ni soufre.

3° sa solution chloroformique traitée par l'acide sulfurique concentré ne donne pas de coloration.

4° les réactions des phytostérols (réactions de Liebermann et de Salkowski) ne sont pas nettes.

5° avec le perchlurore de fer-: pas de coloration.

6° absorption du brome : on additionne une solution chloroformique de cette cire d'une solution également chloroformique de brome jusqu'à ce que le liquide prenne une légère teinte jaunâtre persistante, puis on l'évapore à siccité ;

le résidu est formé de cristaux jaunes qu'on lave à l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne plus de précipité avec le nitrate d'argent ; les cristaux ainsi obtenus sont examinés au point de vue du brome d'après la méthode de Beilstein consistant à porter sur un fil de platine dans la flamme d'un bec Bunsen un mélange d'oxyde de cuivre et de la substance en essai : si celle-ci est bromée, il se produit une vive coloration verte. Avec nos cristaux cette réaction fut positive.

Analyse élémentaire : Nous avons effectué cette analyse par microdosage, selon la méthode de Pregl, et avons obtenu les résultats suivants :

	I	II
Prise d'essai	3 mgr 272	3 mgr 565
CO^2	9 mgr 608	10 mgr 488
H^2O	4 mgr 037	4 mgr 340
C %	80	80,1
H %	13,7	13,5
O % (par différence) . .	6,3	6,4

Ici encore, comme pour le Droséroside et la Drosérine et pour les mêmes raisons, le poids moléculaire n'a pu être déterminé par micro-ébullioscopie.

B. — Phytostérol :

La solution pétrolique après séparation de la cire a été concentrée sous pression réduite ; elle a lais-

sé déposer un précipité blanc qui, examiné au microscope, montre une substance globuleuse contenant quelques cristaux tabulaires. Cette substance est très soluble dans le chloroforme, soluble dans le benzène, peu soluble dans l'éther de pétrole et l'éther éthylique, très peu soluble dans l'alcool à 95°.

Sa solution chloroformique prend une coloration rouge sang par addition d'acide sulfurique, l'acide devenant brun-verdâtre fluorescent, et en ajoutant de l'acide acétique, celui-ci se colore en rose avec une fluorescence verte (réaction de Salkowski).

Additionnée d'anhydride acétique et de quelques gouttes d'acide sulfurique, la solution chloroformique prend une coloration bleue passant peu à peu au vert (réaction de Liebermann).

Il nous semble donc que nous avons affaire à un alcool phytostérique, que nous isolerons et doserons d'ailleurs ultérieurement par la méthode de Windaus.

En évaporant à siccité la solution éthérée qui, par concentration, avait abandonné le phytostérol, on obtient un léger résidu résineux identique à celui obtenu dans l'extraction alcoolique.

En résumé nous avons trouvé dans l'insaponifiable les substances suivantes :

une **cire**
un **phytostérol**
une **résine** déjà mentionnée (page 27)

II — Solution aqueuse du savon :

Dans cette solution nous avons, par addition de chlorure de sodium, précipité le savon que nous avons séparé ensuite par filtration : nous avons ainsi sur le filtre le savon contenant les acides gras fixes et un

filtrat contenant les sels potassiques des acides gras volatils, la glycérine et le chlorure de sodium en excès.

Acides gras fixes :

Le savon obtenu est dissous dans l'eau distillée et les acides gras sont mis en liberté par addition d'acide sulfurique dilué en excès, puis séparés par filtration et lavés sur le filtre à plusieurs reprises avec de l'eau distillée.

Pour les purifier et éliminer les dernières traces d'acide sulfurique, on les dissout dans l'éther de pétrole à PE = 35° et la solution pétrolique est lavée par l'eau dans une ampoule à séparation jusqu'à ce que les eaux de lavage ne donnent plus de précipité avec le chlorure de baryum. En évaporant à sec cette solution pétrolique, elle laisse une masse jaune-verdâtre de consistance du beurre, constituée par les acides gras fixes et sur laquelle nous avons fait les déterminations suivantes :

1° Solubilité : la masse est soluble dans l'alcool à 95° et l'éther éthylique, moins soluble dans le chloroforme et l'éther de pétrole.
2° Point de fusion : 43°
3° Point de Congelation : 44°
4° Indice d'iode (méthode de Hüble) : 74°
5° Les réactions colorées des phytostérols ne sont pas nettes.

Séparation des acides gras saturés (concrèts) des acides gras non saturés (liquides). Cette séparation a été faite par la méthode de Farnsteiner (1) un peu modifiée par Samdahl (2) et qui est la suivante :

On traite 5 grammes d'acide gras au B. M. avec une solution alcoolique de potasse à 10% pour les transformer en savon ; puis la solution, neutralisée exactement à la phénol

(1) Farnsteiner : Zeitschr. für Nähr- und Genussm. 1898 p. 392.
(2) Samdahl : Thèse de Doct. Pharmacie, Strasbourg 1926, p. 92.

phtaléïne par l'acide acétique dilué, a été versée encore chaude en un mince filet dans 100 cc. d'une solution bouillante d'acétate de plomb à 7 % en agitant constamment ; après refroidissement et précipitation du savon plombique, la solution a été décantée et le savon est lavé 3 fois avec de l'eau distillée à 70°, puis recueilli, additionné de 150cc. d'eau distillée, et le tout est chauffé au B. M. jusqu'à fusion complète. Le ballon est refroidi par un courant d'eau froide, on décante l'eau surnageant et le savon est séché sur papier filtre. Ce savon additionné de 100cc. de benzène est chauffé au B. M. dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant jusqu'à dissolution complète. La solution a été refroidie d'abord à la température ordinaire pendant un quart d'heure pour obtenir un précipité cristallin puis conservée dans l'eau glacée pendant 10 heures.

Nous l'avons alors filtrée : ce filtrat benzènique obtenu contient les sels plombiques des acides gras liquides (non saturés), tandis que les sels plombiques des acides concrets (saturés) restent sur le filtre. Ces derniers sont lavés à 3 reprises avec du benzène, qui est joint à la solution benzènique.

A. — Sels plombiques solubles dans le benzène : (contenant des acides gras non saturés). La solution benzènique est mise dans une ampoule à séparation puis additionnée de 150cc. d'acide chlorhydrique à 5 % ; on agite fortement pendant 10 minutes et laisse reposer, puis on sépare l'excès d'acide et on répète cette opération 3 fois. Enfin on lave à l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que l'eau de lavage ne donne aucun précipité avec le nitrate d'argent.

La solution benzènique ainsi lavée a été séchée sur du sulfate de sodium anhydre et laissée au repos pendant 48 heures, puis filtrée ; on évapore ensuite le benzène au B. M. dans un courant de gaz carbonique et les dernières traces sont éliminées dans le vide.

Le chlorure de plomb précipité au cours du traitement à l'acide chlorhydrique a été épuisé par le benzène à plusieurs reprises pour recueillir les traces des acides gras qu'il pouvait contenir. Cette solution benzènique a été traitée comme précédemment et le résidu ajouté au précédent. Les acides gras liquides non saturés (acides oléïque, linoléïque, linolénique) se présentent sous forme d'un liquide brun-noirâtre, d'une odeur rance, se prenant en masse par refroidissement, pour fondre à nouveau vers 16°. Ils donnent la réaction de l'élaïdine (prise en masse avec ac. nitrique et tournure du cuivre) indiquant la présence d'acide oléïque, que nous avons en outre identifié en utilisant la méthode par oxydation de Hazura suivant la mode opératoire donné par Matthes et Rath (1) : l'acide est oxydé en milieu alcalin par le permanganate de potassium, puis l'excès d'oxydant est éliminé par l'anhydride sulfureux ; le produit d'oxydation, lavé et séché, est traité par l'éther de pétrole dans un appareil de Soxhlet afin d'éliminer les acides gras non oxydés ; le résidu est épuisé ensuite par l'éther ordinaire et la solution éthérée est concentrée ; il s'est formé des cristaux qui ont été purifiés à plusieurs reprises par recristallisation dans l'alcool et finalement nous avons obtenu des paillettes tout à fait blanches, entrant en fusion à 130° et qui sont de l'acide dioxystéarique engendré d'après la réaction suivante :

$$2CH^3—(CH^2)^7—CH=CH—(CH^2)^7—COOH + O^2 + 2H^2O \rightarrow$$

acide oléïque

$$2CH^3—(CH^2)^7—CHOH—CHOH—(CH^2)^7—COOH$$

acide dioxystéarique

L'obtention de cet acide confirme donc la présence de l'acide oléïque dans notre produit.

---

(1) H. Matthes et L. Rath : Archiv der Pharm. 1914, p. 701.

Le très faible résidu restant est probablement formé par de l'acide sativique qui est le produit d'oxydation plus avancé (acide tétraoxystéarique).

B.— Sels plombiques insolubles dans le benzène : (acides gras saturés). Le précipité insoluble resté sur le filtre (après le traitement par le benzène du savon plombique) est séché, puis traité dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant par 150cc. d'éther éthylique et 100cc. d'acide chlorhydrique à 5 % ; on chauffe doucement au B. M. pendant un quart d'heure en agitant de temps en temps. Après le refroidissement, le contenu est versé dans une ampoule à séparation ; on soutire l'eau chlorhydrique et lave à plusieurs reprises l'éther, d'abord avec de l'eau acidulée puis avec de l'eau distillée. La solution éthérée ainsi lavée est séchée sur du chlorure du calcium et l'éther, après filtration, est évaporé au B. M. : le résidu jaunâtre obtenu peut contenir un ou plusieurs des acides gras saturés (acides palmitique, stéarique, laurique, myristique et arachidique).

Ce résidu est traité par l'alcool à 90° bouillant en quantité suffisante jusqu'à dissolution complète ; après refroidissement à la température du laboratoire nous avons obtenu un précipité blanc qui est séparé par filtration et séché dans le vide sulfurique : il se présente en masse blanchâtre, à point de fusion = 70°, insoluble dans l'alcool à la température de 15°, peu soluble dans l'éther éthylique et l'éther de pétrole léger (P.E. 50°), très soluble dans le chloroforme. Ce précipité a les mêmes caractères que la cire que nous avons isolée antérieurement. Nous l'avons séparé par filtration, et le filtrat alcoolique a été concentré fortement et laissé au repos pendant une nuit ; il se dépose des cristaux blancs qui, examinés au microscope, se montrent réunis en globules ; leur point de fusion est 61° (point de fusion de l'acide palmitique) ; ils sont solubles dans l'alcool à 95°. Nous avons conclu que nous sommes en présence d'a-

cide palmitique, et confirmé d'ailleurs celui-ci en déterminant son poids moléculaire approché de la façon suivante :

Nous avons dissous 0 gr. 296 du produit dans l'alcool à 95° et titré au moyen d'une solution deci-normale de soude en présence de phtaléïne comme indicateur: Le virage a été obtenu avec 11 cc. 4 de soude N/10, soit :

poids moléculaire calculé pour l'acide palmitique 256,26
» trouvé » 259.70

Cette approximation nous permet bien de conclure à l'acide palmitique.

En résumé nous avons trouvé comme acides gras fixes :

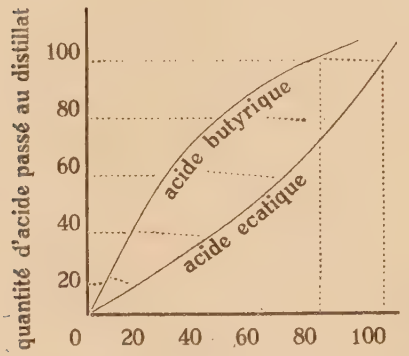
acide oléïque
acide palmitique :

Acides gras volatils :

Revenons au liquide obtenu après la précipitation du savon potassique : nous avons dit que ce liquide peut contenir les sels potassiques des acides gras volatils, de la glycérine et l'excès de chlorure de sodium. Ce liquide a été acidulé par l'acide sulfurique, puis distillé ; nous avons obtenu un distillat très acide, d'odeur de beurre rance, dans lequel nous avons pu caractériser la présence des acides acétique et butyrique de la façon suivante :

1° Le mélange d'acides a été traité par l'alcool éthylique additionné de 15cc. environ d'acide sulfurique, au B. M. bouillant pendant 3/4 d'heure dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, puis refroidi et soumis à la distillation fractionnée : un premier distillat est riche en acétate d'éthyle, caractérisé par son odeur de cidre ; la deuxième partie du distillat est plus riche en butyrate d'éthyle, caractérisé par son odeur d'ananas.

2° Nous avons également recherché et caractérisé ces acides par la méthode de Duclaux (1). Le principe en est le suivant : quand on soumet un mélange d'acides volatils à la distillation fractionnée, chacun de ces acides se comporte comme s'il était seul. — D'autre part la marche de la distillation se traduit par les courbes ci-dessous et on voit que les acides divers passent d'autant plus facilement dans les premières portions du distillat qu'ils sont moins volatils.



Étant donné ce principe et ces courbes, nous avons dans les premières portions du distillat, qui étaient concentrées en acide butyrique, caractérisé cet acide par son odeur et par formation du butyrate d'éthyle (odeur d'ananas) ; en chauffant ce distillat avec de l'acide sulfurique et de l'alcool éthylique, puis neutralisant à la phénolphtaléïne et ajoutant du sulfate de cuivre, on obtient un précipité bleu clair, soluble dans l'éther qui se colore en bleu, insoluble dans le benzène.

Dans les dernières portions du distillat qui doivent être riches en acide acétique nous avons caractérisé celui-ci par

(1) G. Bertrand et P. Thomas : Loc. cit. p. 411.

son odeur, par la formation d'acétate d'éthyle (odeur de cidre), et par le précipité blanc cristallin d'acétate d'argent peu soluble à froid, se dissolvant à chaud et recristallisant par refroidissement, qu'il donne avec le nitrate d'argent.

Glycérine :

Le liquide restant dans le ballon (après la distillation des acides gras volatils) contient de la glycérine, du sulfate de potasse et du chlorure de sodium.

Ce liquide, neutralisé par l'ammoniaque, a été évaporé : le résidu est traité par un mélange de 3 parties d'alcool à 95° et 1 partie d'éther éthylique, puis filtré et le filtrat est évaporé au B. M. ; nous avons obtenu un liquide de consistance sirupeuse qui nous a donné les réactions de la glycérine :

1° chauffé avec du bisulfate de potasse dans un tube à essai sec, il dégage des vapeurs blanches irritantes qui recolorent en rouge la solution de bisulfite de la rosaniline.

2° oxydé par l'eau de brome, il fournit un mélange de produits réducteurs possédant des réactions colorées caractéristiques. On opère de la manière suivante : Dans un tube à essai, 1cc. du liquide sirupeux est additionné de 10 cc. d'eau bromée à 3 p. 1000 et placé au Bain-Maire bouillant pendant 20 minutes, puis on fait bouillir à feu nu jusqu'à disparition complète du brome en excès, on laisse refroidir et sur le liquide ainsi traité nous avons effectué ces deux réactions :

a) dans un tube à essai on verse 0,5cc. du liquide bromé, on ajoute deux à quatre gouttes de solution alcoolique de codéïne à 5 %, puis 2cc. d'acide sulfurique concentré, et on place pendant 2 à 3 minutes au B. M. bouillant : il se produit une belle coloration bleu-verdâtre.

b) en opérant de même sur une seconde prise d'essai, mais en remplaçant la solution de codéïne par une solution alcoolique de résorcine à 5 %, nous avons obtenu aussitôt sans chauffer, une coloration intense rouge-vin.

En résumé nous avons trouvé dans les corps gras les substances suivantes :

I. Produits insaponifiables : { Résine / Cire / Phytostérol }

II. Acides gras fixes : { non saturé : Acide oléïque / saturé : Acide palmitique }

III. Acides gras volatils : { Acide acétique / Acide butyrique }

IV. Dans le résidu de la distillation des acides gras volatils : Glycérine

VIII. — Extraits aqueux.

Dans ces extraits (faits à chaud, à froid, et en milieu acide) nous n'avons trouvé ni alcaloïdes, ni glucosides, recherchés par les méthodes habituelles. Mais nous y avons décélé l'acide succinique que nous n'avions pu identifier dans les extraits précédents, en opérant de la façon suivante :

Le précipité plombique a été traité comme ceux des extraits précédents, puis, après la séparation des sels calciques des acides tartrique, oxalique et citrique, le filtrat a été acidulé par de l'acide chlorhydrique et épuisé par l'éther éthylique. La solution éthérée obtenue a été distillée et le résidu de la distillation, brun, de réaction fortement acide et dégageant à chaud une odeur irritante, a été dissous dans l'ammoniaque, puis cette solution ammoniacale a été évaporée à sec ; le résidu ainsi obtenu a été partagé en trois portions pour effectuer les essais suivants :

a) une portion du résidu chauffée à feu nu, a dégagé des vapeurs colorant en rouge violet une brindille de bois humectée d'acide chlorhydrique concentré.

b) une seconde portion du résidu est dissoute dans l'eau distillée et la solution aqueuse additionnée de perchlorure de fer a donné un précipité brun.

c) une troisième portion de résidu est chauffée avec de l'acide sulfurique concentré et quelques cristaux de résorcine : après refroidissement on reprend par l'eau distillée et on porte à l'ébullition ; au liquide refroidi on ajoute de l'ammoniaque : il se produit une coloration rouge avec une fluorescence verte intense.

Ces réactions sont caractéristiques de l'acide succinique.

IX. — Recherche des Matières albuminoïdes.

Dans la plante déjà épuisée par différents solvants, les matières protéïques peuvent avoir été modifiées dans certaines de leurs propriétés physiques, leur solubilité par exemple. Pour cette raison nous les avons recherchées dans la plante sèche n'ayant encore subi aucun traitement.

Pour caractériser les principaux groupes des protéïques qui peuvent exister dans les végétaux, nous avons utilisé le principe de leur solubilité dans différents solvants, en employant successivement l'eau distillée, une solution de chlorure de sodium à différentes concentrations et une solution de potasse à 2 %. D'autre part, un échantillon spécial a été épuisé par l'alcool à 70°.

Dans l'eau distillée, ce sont les albumines qui se dissolvent, mais l'eau peut dissoudre aussi certains sels et acides contenus dans la plante et qui gênent la séparation des albumines.

L'eau salée dissout les globulines.

L'eau alcalinisée, les alcali-albumines.

Quant à l'alcool à 70°, il dissout les corps appartenant au groupe des gliadines.

Les extraits à l'eau distillée, salée et alcalinisée, ont donné les mêmes réactions des protides sauf la réaction du biuret. L'extrait alcoolique n'en a donné aucune.

Nous pouvons conclure à la présence des albumines, globulines, alcali-albumines et à l'absence de corps appartenant au groupe des gliadines.

ÉLÉMENTS MINÉRAUX.

Nous avons incinéré 5 grammes de plante à la température du rouge sombre et les cendres ainsi obtenues (incomplètement solubles dans l'eau, les acides et même l'eau régale) sont soumises à l'analyse qualitative suivant les mé-

thodes classiques. Le manganèse qui se trouve à l'état de traces a été décélé par la méthode microchimique indiquée par Bertrand : (les cendres additionnées de bioxyde de plomb, de 5cc. d'acide nitrique et de 5cc. d'eau distillée, sont chauffées à l'ébullition pendant deux minutes, puis abandonnées au repos ; s'il y a du manganèse le liquide surnageant est coloré en violet plus ou moins intense.)

Nous avons trouvé dans les cendres du Drosera Rotundifolia les éléments suivants-:

fer
manganèse
potassium
sodium
calcium
magnésium
silice
chlore
phosphore
soufre.

FERMENTS.

L'étude des diastases que renferme le Drosera ne rentre pas dans le cadre de notre travail, limité à la recherche des constituants chimiques définis. Toutefois, nous mentionnerons la présence d'**émulsine,** mise en évidence par le dédoublement de l'amygdaline ajoutée à une macération aqueuse de la plante contusée, dédoublement libérant de l'acide cyanhydrique que décèle la coloration rouge prise par le papier picro-sodé de Guignard.

Quant au ferment protéolytique, sa présence et son activité furent recherchées en faisant agir à la température de 37° sur de l'albumine coagulée dans des tubes, par la méthode de Mett, l'eau avec laquelle on avait épuisé la plante pulvérisée.

Ce liquide naturellement acide et employé tel ,ou bien neutralisé puis amené soit à une acidité correspondant à 2 gr. d'acide chlorhydrique par litre, soit à une alcalinité correspondant à 0,60 gr. de soude par litre, a déterminé dans tous les cas une digestion légère, mais certaine de l'albumine, digestion non constatée sur des tubes témoins placés dans l'eau distillée pendant le même temps dans les mêmes conditions de température et de réaction.

— — —

CHAPITRE IV

ANALYSES QUANTITATIVES.

I. Glucides.

Sucres :

Nous avons épuisé 4 gr, 138 de plante sèche, pulvérisée, 3 fois à l'eau distillée à la température de 60°—70° : les solutions aqueuses ont été réunies et défléquées par l'acétate neutre de plomb, et l'excès de plomb a été éliminé par le sulfate de sodium. On filtre, en recevant le filtrat dans un ballon jaugé de 500cc. et on complète au trait de jauge avec l'eau distillée. Dans cette solution nous avons dosé les sucres selon la méthode de Bertrand avant et après hydrolyse acide (ébullition de 2 à 3 minutes en présence de 1 p. 100 d'ac. chlorhydrique).

A. — Dosage avant hydrolyse (sucres réducteurs) :

Nous avons prélevé 40cc. de solution et avons employé :

1) : 3,6cc. de solution de permanganate (dont 1cc. correspond à 0 gr. 01 de Cu.)

2) : 3,4cc. de solution de permanganate

soit en moyenne: 3.5cc. de solution de permanganate correspondant à 0 gr 035 de Cu ou 0 gr 0175 de glucose.

D'où l'on tire :

$$\frac{0{,}0175 \times 500 \times 100}{40 \times 4{,}138} = 5 \text{ gr } 29 \text{ de sucres}$$

réducteurs évalués en glucose pour 100 grs de plante sèche.

B. — Dosage après hydrolyse (sucres réducteurs + sucres hydrolysables) :

Ce dosage, fait dans les mêmes conditions, nous a donné le résultat moyen :

7gr 40 de sucres réducteurs évalués en glucose pour 100 grs de plante sèche.

C. — Autres Hydrates de Carbone :

Nous avons chauffé 0 gr. 794 de plante sèche doucement à l'ébullition avec 50cc. d'acide chlorhydrique à 3 % pendant 4 heures dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant. La solution obtenue après filtration est neutralisée et déféquée à l'acétate neutre de plomb, l'excès de plomb étant ensuite éliminé par le sulfate de soude. On filtre et le filtrat est recueilli dans un ballon jaugé de 500cc., on complète au trait de jauge avec de l'eau distillée et dans cette solution nous avons dosé la glucose par la méthode de Bertrand.

Nous avons prélevé 40cc. de solution et avons employé :

1) 2,2cc. de solution de permanganate (dont 1cc. correspond à 0 gr 01 Cu)

2) 2,3cc. id

soit en moyenne 2,25cc. correspondant à 0 gr 0225 de Cu, ou 0 gr 011 de glucose.

D'où l'on tire :

$$\frac{0{,}011 \times 500 \times 100}{40 \times 0{,}794} = 17 \text{ gr } 70 \text{ de sucres}$$

réducteurs totaux, évalués en glucose, pour 100 grs de plante sèche.

En retranchant de ce total les sucres proprement dits (réducteurs et hydrolysables) dosés précédemment on a ce qui correspond aux autres Hydrates de Carbone :

soit 17,7—7,4 = 10 gr 3 d'Hydrates de Carbone évalués en glucose pour 100 grammes de plante sèche.

II. Lipides.

Pour le dosage des lipides, nous avons voulu faire, en nous inspirant des recherches analogues de M. Lobstein, l'extraction comparativement avec l'éther de pétrole dans un appareil Soxhlet, et avec l'alcool à 95° bouillant (technique de Schimidzu) dans l'appareil de Kumagawa-Suto, opérant dans les deux cas sur le même poids de plante préalablement mise à dessécher pendant 3 jours dans une étuve à 55—60°. Le dosage fut fait ensuite d'après la méthode de Kumagawa-Lemeland.

Voici, rappelée dans ses traits essentiels, la technique de ces opérations :

1 Extraction :

a) **Extraction à l'éther de pétrole.** — Cette extraction fut faite avec de l'éther de pétrole à point d'ébullition au-dessous de 70°, selon la manière habituelle, et pousruivie pendant 12 heures.

L'éther de pétrole fut ensuite éliminé par distillation sous pression réduite et dessiccation à 50° dans le vide jusqu'à poids constant.

b) **Extraction à l'alcool à 95° bouillant.** — Cette extraction a été poursuivie pendant 8 heures dans l'appareil de Kumagawa-Suto chauffé au bain de sable. Le liquide d'extraction versé dans un ballon taré est distillé sous pression réduite et le résidu est séché comme précédemment à 50° dans le vide jusqu'à poids constant.

2° Saponification — :

Dans chacune des ballons renfermant l'extrait pétrolique, et l'extrait alcoolique, on verse 50cc. de potasse alcoolique 2 N., en chauffant au réfrigérant à réflux pendant 2 heures. On ajoute ensuite dans chacun d'eux 40cc. d'eau distillée pour abaisser le degré alcoo-

lique à 50° environ, et on rechauffe jusqu'à clarification complète, puis on laisse refroidir.

3° Insaponifiable — :

Les solutions alcalines alcooliques sont séparément versées dans des ampoules à décantation de 500cc. (les ballons sont rincés avec de l'alcool à 50° et les alcools de lavage sont ajoutés dans les ampoules). On les épuise par l'éther de pétrole à point d'ébullition au-dessous de 70°, à 3 reprises, en utilisant successivement 80, 70 et 10cc. de solvant. Après chaque agitation on laisse reposer jusqu'à parfaite séparation ; puis on soutire les liquides alcooliques et recueille les solutions éthérées dans des ampoules contenant chacune 100cc. d'eau distillée.

On agite la solution éthérée et l'eau, laisse reposer et décante les liquides aqueux en les ajoutant aux portions alcooliques (l'ensemble servira à l'extraction des acides gras). La solution éthérée est évaporée à sec en s'aidant de vide et en plongeant les ballons dans l'eau bouillante pour chasser toute trace d'humidité, puis le résidu est repris par l'éther de pétrole pur et sec à point d'ébullition au-dessous de 50°. On laisse déposer les impuretés pendant quelques heures.

Le liquide est filtré sur sable-amiante dans un petit ballon taré et on évapore à sec en s'aidant du vide, puis on parfait la dessiccation en laissant le ballon dans le vide à 50° jusqu'à poids constant (3 heures environ). La différence de poids avec la tare du ballon donne le poids de l'insaponifiable. Dans l'insaponifiable, nous avons dosé le phytostérol par la méthode de Windaus.

Dosage du phytostérol (Méthode de Windaus). L'insaponifiable est dissous à l'ébullition dans 10cc. d'alcool absolu, puis on ajoute 10cc. de solution de digitonine à 1 % dans l'alcool absolu. On chauffe à nouveau l'ébullition 1 minute, puis on ajoute 2cc. d'eau distillée pour abaisser le titre de l'alcool entre 95 et 90° et on porte à ébullition :

il se forme un précipité blanc qui augmente par refroidissement. On abandonne au repos pendant 24 heures et on recueille le précipité sur un filtre qui a été taré dans un pèse-filtre après déssiccation à 110—115°. Le précipité est lavé d'abord à l'alcool à 95°, puis à plusieurs reprises à l'éther. On sèche à 110—115° pendant une heure environ et on pèse : ce poids (diminué du poids de la tare) représente le complexe digitonine-cholestérol ; le cholestérol s'obtient en le multipliant par le cœfficient 0,2431.

4° Extraction des acides gras :

Les solutions alcooliques dont on a extrait l'insaponifiable sont versées dans deux ampoules à séparation et rendues très nettement acides par addition d'acide chlorhydrique.

Les acides gras ainsi libérés, se trouvant dans une solution alcoolique dont le titre a été abaissé par l'acide et l'eau distillée à 25 environ, passent facilement dans l'éther de pétrole à P. E. < 70°, à l'aide duquel on fait des extractions comme précédemment.

Les extraits éthérés, lavés à l'eau pour enlever l'acide entraîné, sont recueillis et évaporés à sec ; les résidus sont repris par l'éther de pétrole à P. E. < 50°, et on laisse se déposer les impuretés pendant quelques heures, puis on filtre. Les filtrats éthérés sont mis dans deux ballons tarés puis évaporés et séchés à 50° dans le vide jusqu'à poids constant : la différence donne le poids des acides gras.

Les résultats expérimentaux sont groupés dans les tableaux suivants :

Tableau I. — Quantité d'Insaponifiable et d'Acides gras présents dans l'extrait alcoolique (appareil de Kumagawa-Suto) et dans l'extrait pétrolique (appareil de Soxhlet).

	Extraction à l'alcool bouillant (appareil de Kumagawa-Suto)		Extraction à l'éther de pétrole (appareil de Soxhlet)	
Poids de plante employé en grammes	17,124		17,124	
Extrait total brut	5,035	soit 23,50%	0,36	soit 2,10%
Insaponifiable	0,259	— 1,47%	0,1305	— 0,76%
Phytostérol	0,0385	— 0,22%	0,0222	— 0,13%
Acides gras	0,280	— 1,63%	0,154	— 0,90%
Somme Acide gras + Insaponifiable	0,539	— 3,10%	0,2845	— 1,66%

Tableau II. — Proportion d'acides gras et d'insaponifiable non extraits par l'éther de pétrole dans l'appareil Soxhlet.

	Extraction par l'alcool bouillant (Appar. Kumagawa-Suto)	Extraction par l'éther de pétrole (Appar. de Soxhlet)	Proportion non extraite par l'éther de pétrole
Acides gras	1,63	0,90	44,9%
Insaponifiable	1,47	0,76	48,2%
Phytosterol	0,22	0,13	40,9%

On voit que les quantités d'acides gras et d'insaponifiable obtenues par la méthode d'extraction à l'alcool bouillant dans l'appareil de Kumagawa-Suto sont beaucoup plus élevés que celles obtenues par extraction à l'éther de pétrole à l'appareil Soxhlet, la perte atteignant respectivement 45 et 48 pour cent.

Valeur de la méthode d'extraction simple par l'éther de pétrole dans l'appareil Soxhlet ; grandeur des erreurs commises.

L'extraction simple au Soxhlet doit avoir évidemment la prétention d'enlever la totalité de ce que dissout ce solvant, à savoir les graisses et l'insaponifiable. D'autre part

pour faire une comparaison significative avec la méthode de Kumagawa-Suto (extraction à l'alcool bouillant et saponification) il faut transformer en graisses neutres les acides gras dosés par cette méthode, ce qui se fait en les multipliant par 1,046 (coefficient de Kumagawa) et ajouter à la valeur ainsi obtenue le chiffre de l'insaponifiable. On obtient alors les résultats suivants :

Extrait total au Soxhlet avec l'éther de pétrole 50-70°	Graisses dosées par saponification (ac. gras × 1,046)	Insaponifiable dosé	Somme graisses + insaponifiable	Erreur commise en considérant l'extrait brut avec l'éther de pétrole comme la somme des graisses et de l'insaponifiable
2,10	1,70	1,47	3,17	—50%

qui montrent que la valeur atteinte dans l'extraction au Soxhlet par l'éther de pétrole est considérablement plus faible (50%) que celle donnée par la méthode de Kumagawa-Suto et qu'il n'y a même pas compensation d'erreurs du fait que, si l'éther de pétrole n'extrait pas toutes les graisses, il entraîne par contre une quantité importante d'impuretés.

(L'extrait total obtenu par l'alcool bouillant atteint un poids relativement élevé, 23,5%, car ce solvant enlève, outre les matières grasses, la plupart des substances constituantes).

III. Protides.

Azote total : Nous avons attaqué dans un matras Kjeldahl 1,956 grs de plante sèche finement pulvérisée, par un mélange de 15cc. d'acide sulfurique concentré, 5cc. d'acide sulfurique fumant et 5 grs de sulfate de potassium.

Nous avons chauffé doucement jusqu'à décoloration complète du liquide. La réaction une fois terminée on ajoute 100cc. d'eau distillée, puis on transvase le tout dans un ballon d'un litre. On alcalinise fortement avec de la lessive de soude et adapte le ballon à l'appareil de Schloësing-Aubin, après avoir ajouté quelques grenailles de Zinc (pour dégager de l'hydrogène qui régularise la distillation de l'ammoniaque). On distille le tiers du liquide.

L'ammoniaque libéré est reçu dans un volume exactement mesuré d'acide sulfurique N/10, et on titre en retour par une solution N/10 de soude en présence d'hélianthine. Nous avons obtenu les résultats suivants :

19cc.,1 d'acide sulfurique N/10 ont été saturés par l'ammoniaque, ce qui correspond à :

$$\frac{0{,}0014 \times 19{,}1 \times 100}{1{,}956} = 1 \text{ gr } 367$$ d'azote total pour 100 grammes de plante sèche, ce qui représente approximativement (en multipliant ce nombre par 6,25) 8 grs 55 de matières albuminoïdes.

IV. Eléments minéraux.

Cendres totales : Cinq grammes exactement pesés de plante sèche bien pulvérisée sont placés dans une capsule de quartz préalablement tarée, et chauffés progressivement dans un four à moufle jusqu'au rouge sombre, puis maintenus à cette température (sans la dépasser de crainte de volatiliser les métaux alcalins) jusqu'à poids constant. En opérant sur deux échantillons nous avons obtenu les résultats suivants :

I. — 0 gr 2492 de cendres pour 5 grammes de plante sèche
II. — 0 gr 2456 id id id
soit la moyenne : 0 gr 2474 pour 5 grammes de plante
donc : 4 gr 948 pour 100 grs de plante sèche.

Fer : Nous avons fait l'attaque séparément des deux échantillons de cendres (précédemment obtenus et correspondant chacun à 5 grammes de plante sèche) par l'acide chlorhydrique concentré et avons chauffé à siccité au bain de sable en couvrant les capsules d'entonnoirs pour éviter les projections. Au résidu nous avons ajouté quelques gouttes d'acide nitrique, puis avons chauffé de nouveau à siccité.

Le résidu est repris par l'eau distillée, on filtre et lave le filtre d'abord avec de l'eau acidulée, par l'acide chlorhydrique, puis avec de l'eau distillée : il reste sur le filtre un résidu blanc qui est la silice, tandis que le fer est passé en solution à l'état de chlorure ; nous avons dosé celui-ci au moyen de Cupferron qui estle sel d'ammonium de la nitroso-phényl-hydroxylamine $C^6H^5N\langle^{NO}_{ONH^4}$ qui donne un sel ferrique stable et absolument insoluble dans l'eau.

Après filtration, séchage, incinération du filtre et calcination en oxydant par une goutte d'acide nitrique pour obtenir Fe^2O^3, nous avons eu les résultats suivants :

I. 0gr0110 Fe^2O^3, dans les cendres de 5 grs de plante sèche
II. 0gr 0125 Fe^2O^3 id id id

soit en moyenne : 0 gr 01175 de Fe^2O^3, dans les cendres de 5 grs de plante,
donc : 0gr235 Fe^2O^3, ,ou 0 gr 1226 Fe pour 100 grs de plante sèche.

Silice : La silice restée sur le fitre dans le dosage précédent nous a donné, après la calcination au chalumeau, les les poids suivants :

I — 0gr0525 $Si\,0^2$ dans les cendres de 5 grs de plante sèche
II — 0gr0523 $Si0^2$ id id id

soit en moyenne : 0 gr 0524 $Si\,0^2$
donc : 1,048 $Si0^2$ pour 100 grammes de plante sèche.

CONCLUSIONS

Les recherches chimiques que nous avons effectuées sur le **Drosera Rotundifolia** (plante sèche) nous ont permis d'isoler, — outre deux matières colorantes, l'une jaune-verdâtre et l'autre rouge, déjà indiquées par de précédents auteurs, mais dont nous avons précisé certaines propriétés, — des corps non encore signalés et que nous avons étudiés aussi complètement que le permettaient les quantités dont nous disposions :

1° un **glucoside,** que nous appelons **Drosséroside,** obtenu très pur en petits cristaux prismatiques, de couleur jaune, inodores et de saveur un peu amère, fondant à 193—194°. Par dédoublement, il donne un sucre réducteur dont l'osazone se présente en aiguilles jaunes groupées en étoile, et comme aglycone un radical non saturé contenant une ou plusieurs fonctions phénoliques et lactone. Administré à une grenouille en injection sous-cutanée, il détermine une sécrétion biliaire et un ictère intenses. Sa proportion dans la plante était de 0 gr. 10 pour 100 grs de plante sèche.

2° Un corps également cristallisé qui se présente en fines aiguilles, jaune-verdâtre, inodores, insipides, se décomposant à 225—240° en émettant des vapeurs et laissant à 298° un liquide rouge-brun, à odeur aromatique. Non réducteur, ni avant ni après hydrolyse, il a des propriétés semblables à celles de l'aglycone du Drosséroside : peut-être résulte-t-il du dédoublement de celui-ci sous l'action de l'émulsine que la plante renferme. Nous l'avons dénommé **Drosérine.** Sa proportion dans la plante était de 0 gr. 08 pour 100 grs de

plante sèche. Un centigramme injecté sous la peau d'une grenouille de 20 grs. détermine de la paralysie et l'animal meurt au bout de 34 heures.

3° Une **cire** ayant l'aspect d'une poudre blanche, farineuse, fondant vers 70°

4° **Une matière colorante brune,** azotée à fonctions quinoniques et pyrroliques.

En outre, l'analyse chimique a donné les résultats suivants :

Acides organiques : acides citrique, malique, tannique, tartrique et succinique.

Glucides : Sucres réducteurs et hydrolysables évalués en glucose : 7 gr 40 pour 100 grs de plante sèche.

Glucose, lévulose, arabinose et un peu de lactose.

Lipides: Graisses (dosées par saponification) :

	1 gr. 70 p. 100 grs de plante sèche	
Insaponifiable	1,47	id
Phytostérol (dosé par la méthode de Windaus)	0,22	id
Cire	0,50	id
Résine	0,75	id

Acides gras fixes : acides oléïque et palmitique.

Acides volatils : petite quantité d'acides acétique et butyrique.

Protides :

Azote total : 1 gr. 367 p. 100 grs de plante sèche, soit environ : 8 gr. 55 de matières albuminoïdes (albumines, globulines, alcali-albumines).

Matières minérales : Cendres : 4 grs. 95 p. 100 grs de plante sèche.

Fer (0gr.122 p. 100 de plante) ; Manganèse; Magnésium; Calcium; Potassium; Sodium; Silice (1gr.048 p. 100 de plante) ; Chlore; Phosphore; Soufre.

Nous avons décélé également la présence d'**émulsine** et d'un **ferment protéolytique.**

A propos de la détermination des matières grasses, nous avons étudié comparativement la méthode de dosage reposant sur la simple extraction dans l'appareil Soxhlet par l'éther de pétrole, et la méthode de saponification de Kumagawa-Suto après extraction par l'alcool bouillant : nous avons constaté que la première pèche par défaut quelle que soit la durée de l'extraction et laisse dans la substance traitée une proportion d'acides gras et d'insaponifiable atteignant respectivement 45 et 48 p. 100.

Vu et bon à imprimer

Strasbourg le 18 Novembre 1929

Le Président de Thèse

J. E. Lobstein

Vu et approuvé

Strasbourg le 19 Novembre 1929

Le Doyen de la Faculté de Pharmacie

F. Jadin.

Vu et permis d'imprimer

Strasbourg le 23 Novembre 1929

Le Recteur de l'Académie

Ch. Pfister

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE.

Aagaard : Thèse Doctorat Pharmacie Strasbourg 1922.
Breg : Bulletin de la Société chimiq. de France 1904. (3) 31
Brissemoret et Combes : C. R. Academie des Sciences 1905 T4
Brissemoret et Mercier : C. R. de la Société de biologie 1909 T 1
Dénigès : Précis de Chimie analytique 1920.
Dieterle : Archiv. der Pharmacie 1922, T. 260.
Engler : Ber. der deutsch. Bot. Ges. 1906.
Fransteiner : Zeitschr. für Nähr- und Genussm. 1898.
Funfstuck et Braun : Ber. der deutsch. Botan. Ges. 1906.
G. Bertrand et P. Thomas : Guide pour les manipulations de Chimie biologique. 1919.
H. Matthes et L. Rath: Archiv der Pharmacie 1914.
Jœrgensen : Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 1907.
Ketel : Pharm. Weekblad 1923.
Labbé : Thèse Doctorat Pharmacie Paris 1904.
Lemeland : Jour. de Pharm. et Chimie 1910 T. 2.
Lugan : Union pharmaceutique 1878.
Molische : Ber. der deutsch. Botan. Ges. 1906.
Neumann : Biochem. Zeitsch. 1906.
Rénie-: London Chem. Soc. 1887.
Rosenthaler : Nachweis organischer Verb. 1923.
Sabalitschka : Archiv der Pharmacie 1923.
Samdahl : Thèse Doctorat Pharmacie, Strasbourg 1926
Schmidt : Ausführliches Lehrbuch d. pharmaceut. Chem. 1896.
Tollen et Rorive : Ber. der deutsch. Chem. Ges. 1908.
Tumann : Ber. der deutsch. Botan. Ges. 1906.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos 7
Introduction 9
Chapitre 1er. Essais préliminaires 18
Chapitre II. A — **Technique suivie pour l'extraction des substances constituantes du Drosera.**
1° Lixiviation par l'alcool à froid 23
2° Épuisement à chaud par l'alcool (appareil Soxhlet) **24**
3° Épuisement à chaud par l'éther éthylique, l'éther du pétrole et le chloroforme (appareil Soxhlet) 24
4° Épuisement par l'alcool bouillant 24
5° Épuisement par l'eau 24
B — **Examen des différents extraits.**
1° Extrait alcoolique à froid 25
2° Extrait alcoolique à chaud 27
3° Extrait alcoolique à l'ébullition 27
4° Extraits éthéré, pétrolique et chloroformique 27
5° Extrait aqueux 27
Chapitre III. A — **Étude des diverses substances organiques isolées.**
1° Sucres 28
2° Acides organiques 38
3° Matières colorantes 47
4° Glucoside (Droséroside) 50
5° Aglycone (Drosérine) 53
6° Lipides (cire, phytostérol, résine, acides gras) 57
7° Protides 70
B — **Étude des cendres** 70
C — **Recherche des ferments** 71

Chapitre IV. Analyses quantitatives.

1° Glucides 73
2° Lipides 75
3° Protides 80
4° Éléments minéraux 81

Conclusions 83
Index bibliographique 86